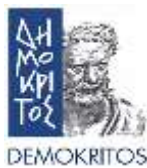


Ανάπτυξη αποδοτικών ΦΒ υλικών και διατάξεων τρίτης γενιάς για την ενίσχυση της ανταγωνιστικότητας του παραγωγικού τομέα στην πράσινη ενέργεια

ΠΣΚΕ «ΤΑΕΔΡ 0537347»

Παραδοτέο 1.2

Αναλυτική έκθεση σύνθεσης, οπτοηλεκτρονικών και ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων των πολυμερών δότες ηλεκτρονίων και των οργανικών μορίων δέκτες ηλεκτρονίων καθώς και της διαλυτότητας τους σε μη-χλωριωμένους διαλύτες



ΕΘΝΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΕΡΕΥΝΩΝ
National Hellenic Research Foundation



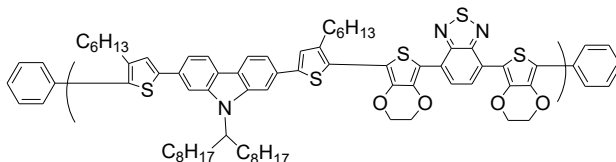
Περιεχόμενα

1. Εισαγωγή	2
2. Αναλυτική έκθεση σύνθεσης, οπτοηλεκτρονικών και ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων των πολυμερών δότες ηλεκτρονίων και των οργανικών μορίων δέκτες ηλεκτρονίων καθώς και της διαλυτότητας τους σε μη-χλωριωμένους διαλύτες	3
2.1 Σύνθεση και οπτοηλεκτρονικός χαρακτηρισμός πολυμερών δότη και δέκτη ηλεκτρονίων (ΠΑΠΑΤ)	3
2.2 σύνθεση πολυμερικών δοτών ηλεκτρονίων μέσω αντίδρασης πολυϋδροξυαλκυλίωσης Friedel-Crafts, καταλυόμενης από υπεροξεία	9
2.3 Επιλογή πολυμερικών δοτών ηλεκτρονίων για μελέτη σε OPVs.....	17
2.4 Σύνθεση Μη φουλλερενικών δεκτών ηλεκτρονίων	20
2.5 Μελέτες δομικού χαρακτηρισμού και ανάλυσης αγωγιμότητας πολυμερών δότη ηλεκτρονίων, Μελέτες σε συστήματα με δυνατότητα αποθήκευσης ενέργειας, Σύνθεση συζυγιακών τυχαίων συμπολυμερών με βάση τη θειενοπυρρολοδιόνη και τη δικετοπυρρολοπυρρόλη (ΠΙ).....	24
2.6 Αναφορές.....	50

2. Αναλυτική έκθεση σύνθεσης, οπτοηλεκτρονικών και ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων πολυμερικών δοτών και δεκτών ηλεκτρονίων καθώς και της διαλυτότητας τους σε μη-χλωριωμένους διαλύτες

2.1 Σύνθεση και οπτοηλεκτρονικός χαρακτηρισμός πολυμερικών δοτών και δεκτών ηλεκτρονίων (ΠΑΠΑΤ)

Κατά τη διάρκεια του πρώτου εξαμήνου του προγράμματος επιχειρήθηκε η βελτιστοποίηση των συγκεκριμένων πολυμερικών δοτών και των λειτουργικών μορίων. Μετά από συζητήσεις κατά τη συνάντηση που έγινε στα Ιωάννινα στις 19/12/2023 με τη συμμετοχή των ομάδων του ΠΑΠΑΤ και του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (ΠΙ), όπου παρουσιάστηκαν και αναλύθηκαν οι δυνητικές δομές πολυμερικών δοτών και δεκτών ηλεκτρονίων, αποφασίστηκε να δοθεί έμφαση στην ακόλουθη δομή δότη ηλεκτρονίων:



Εικόνα 1. Προτεινόμενη δομή πολυμερικού δότη ηλεκτρονίων

Η δομή αυτή παρουσιάζει πλεονεκτήματα, καθώς επιτρέπει τον άμεσο πολυμερισμό σύζευξης, και προβλέπεται να επιδείξει καλύτερη επιπεδότητα και διαλυτότητα σε κοινούς οργανικούς διαλύτες, λόγω της μακριάς και διακλαδισμένης ανθρακικής αλυσίδας στο άζωτο της καρβαζόλης και των αλκυλομάδων στον C4 του θειοφαινίου που την πλαισιώνουν.

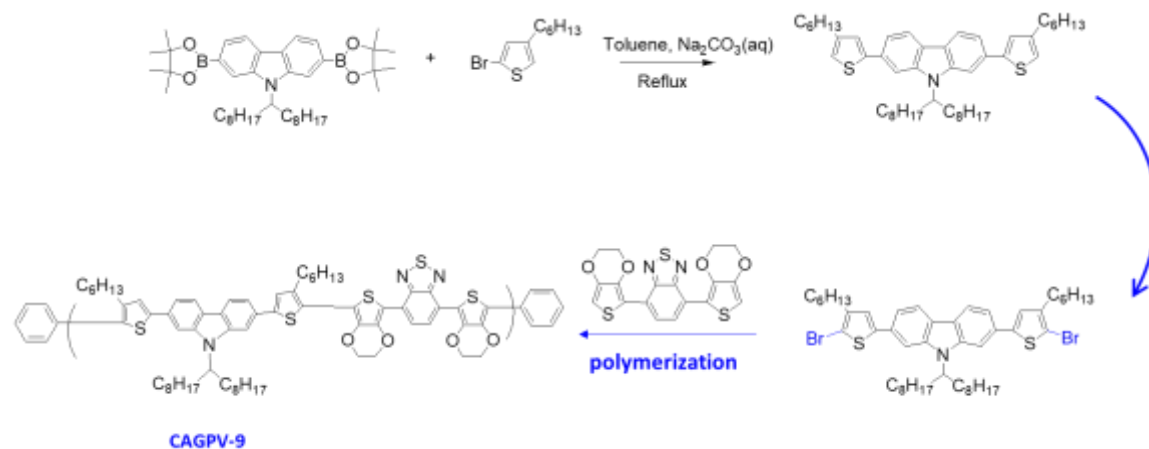
Η σύνθεση της προτεινόμενης δομής της Εικόνας 1 περιλαμβάνει την σύζευξη αρωματικών πυρήνων με χρήση καταλυτών παλλαδίου. Πιο συγκεκριμένα, για πλήρως αρωματικά πολυμερικά συστήματα χρειάζονται διδραστικά αρωματικά μονομερή όπως διαλογονίδια και διβορονικά οξέα για τη “μέθοδο Suzuki cross-coupling” ή διαλογονίδια και δισταννάνια για τη μέθοδο “Stille cross-coupling”.

Στη παρούσα φάση επιλέχθηκε η μέθοδος της απευθείας σύζευξης αρωματικών πυρήνων “Direct-arylation cross-coupling” χωρίς τη χρήση δραστικών ενδιάμεσων παραγώγων βορονικού οξέος ή σταννανίου που απαιτούνται για συζεύξεις με τη μέθοδο Suzuki ή Stille. Η αποφυγή ενδιάμεσων βορονικού οξέως και σταννανίου αποφέρει μείωση των απαιτούμενων σταδίων/αντιδράσεων σύνθεσης των μονομερών προς πολυμερισμό, μείωση των οργανικών διαλυτών, των χημικών αποβλήτων και παραπροϊόντων των

αντιδράσεων παρασκευής τους και μείωση του συνολικού κόστους, χρόνου και ενεργειακού φορτίου των πολυμερικών προϊόντων.

Επιπλέον πλεονέκτημα της μεθόδου “Direct arylation” αποτελεί η χρήση μειωμένων ποσοστών καταλύτη παλλαδίου γεγονός που μειώνει ακόμη περισσότερο τον περιβαλλοντικό αντίκτυπο των πολυμερών δότη στα OPVs.

Η συνολική πορεία σύνθεσης του πολυμερούς δότη ηλεκτρονίων **CAGPV-9** δίνεται στην Εικόνα 2.



Εικόνα 2. Πολυμερισμός για τη σύνθεση πολυμερικού δότη **CAGPV-9**

Έγιναν οι συνθέσεις των πρώτων υλών και των μονομερών που θα χρησιμοποιηθούν για τον πολυμερισμό, καθώς και δόθηκε ιδιαίτερη έμφαση στον καθαρισμό τους, κυρίως από προσμίξεις μεταλλοϊόντων. Ακολουθήθηκε λοιπόν πορεία καθαρισμού με χρωματογραφία στήλης στις περισσότερες περιπτώσεις. Τέλος χαρακτηρίστηκαν οι πρόδρομες ενώσεις και τα τελικά μονομερή με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού ¹H-NMR.

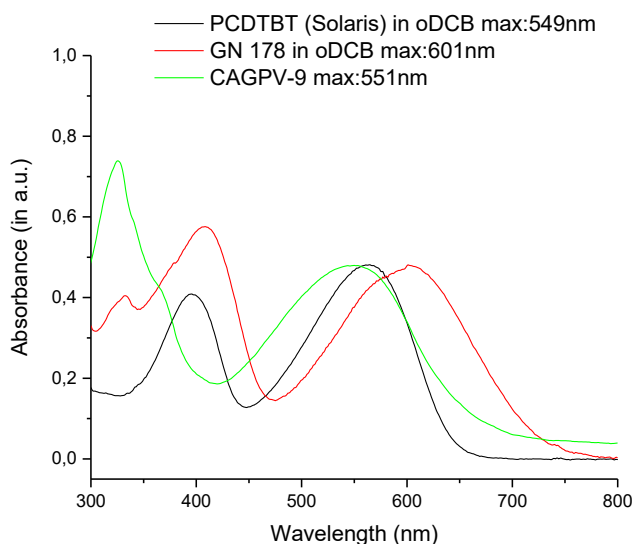
Ο πολυμερισμός πραγματοποιήθηκε με χρήση Palladium acetate/Pivalic acid ως καταλυτικό σύστημα και βάση Cesium Carbonate σε διαλύτη Dimethylacetamide για 72 hr. Η καταβύθιση του μίγματος πολυμερισμού μετά την περάτωσή του έγινε σε μεθανόλη και στη συνέχεια η επεξεργασία και ο καθαρισμός του τελικού προϊόντος πραγματοποιήθηκε με κλασμάτωση κατά σειρά στους διαλύτες Acetone και Tetrahydrofuran.

Η διαλυτότητα του νέου πολυμερικού δότη **CAGPV-9** ήταν ικανοποιητική σε χλωριωμένους διαλύτες όπως o-DCB, 1,1,2,2-TCE, TCB αλλά μειωμένη στο χαμηλότερου σημείου ζέσεως CHCl₃ γεγονός που δεν επέτρεψε τον προσδιορισμό των μοριακών βαρών του.

Στην Εικόνα 3 παρουσιάζονται οι UV-Vis απορροφήσεις του πολυμερούς **CAGPV-9** σε σχέση με τον τυπικό και πλέον εμπορικά διαθέσιμο πολυμερικό δότη **PCDTBT** και τον

πολυμερικό δότη **GN178** που είχε παλαιότερα συντεθεί στο Εργαστήριο Πολυμερών του ΠΑΠΑΤ. Η διαφοροποίηση του νέου **CAGPV-9** έναντι του προηγούμενου **GN178**, έγκειται στη θέση υποκατάστασης με αλκυλομάδες του δακτυλίου θειοφαινίου. Συγκεκριμένα οι αλκυλομάδες του θειοφαινίου στο **CAGPV-9** βρίσκονται στον C-4 του δακτυλίου του θειοφαινίου δηλ. στη γειτονική θέση του ατόμου άνθρακα που θα πολυμερισθεί, βελτιώνοντας έτσι την εκλεκτικότητα της αντίδρασης απευθείας σύζευξης και μειώνοντας την πιθανότητα διασυνδέσεων.

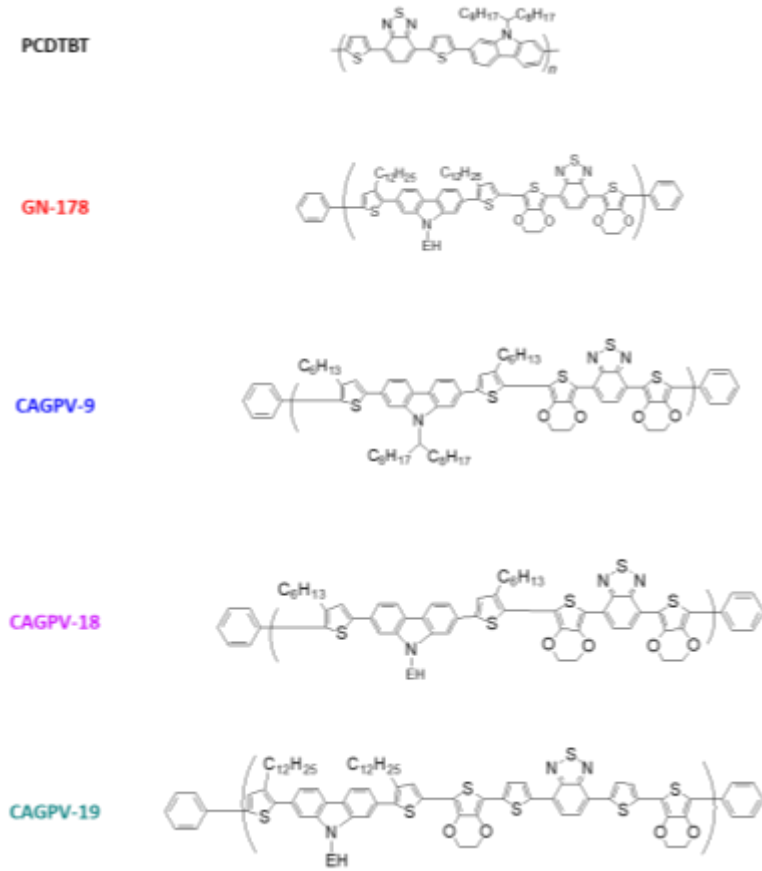
Όπως διαπιστώνεται από τις καμπύλες απορρόφησης των πολυμερών της Εικόνας 3, ο νέος πολυμερικός δότης **CAGPV-9** έχει παρόμοια οπτικά χαρακτηριστικά με τον διαδεδομένο εμπορικό δότη ηλεκτρονίων **PCDTBT** αλλά όχι τόσο διευρυμένη απορρόφηση σε μεγαλύτερα μήκη κύματος όπως ο δότης **GN178**.



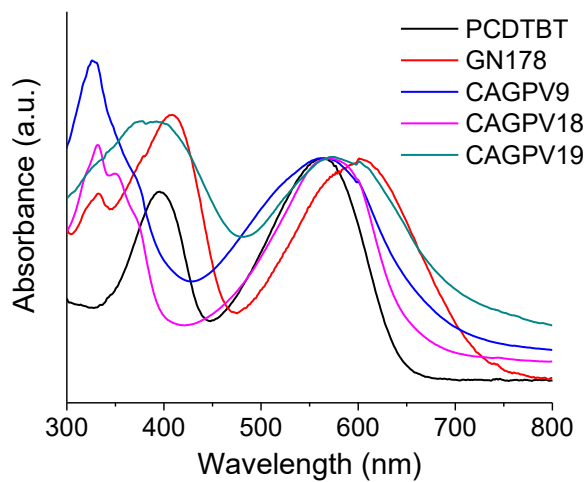
Εικόνα 3. Συγκριτικό UV-Vis φάσμα του πολυμερικού δότη **CAGPV-9** σε διαλύτη o-DCB.

Ως εκ τούτου, κατά τη διάρκεια του δευτέρου εξαμήνου πραγματοποιήθηκαν αρκετές αντιδράσεις πολυμερισμού για τη βελτιστοποίηση των μοριακών χαρακτηριστικών και των οπτικών ιδιοτήτων του πολυμερικού δότη ηλεκτρονίων **CAGPV-9**. Για το λόγο αυτό, δημιουργήθηκε το αντίστοιχο πολυμερές δότης που φέρει ομάδες αιθυλέξυλ στην καρβαζόλη **CAGPV-18** ενώ επίσης συντέθηκε και το πολυμερές δότης με ακόμα μεγαλύτερη συζυγία κατά μήκος της δομικής μονάδας με την εισαγωγή επιπλέον δακτυλίων θειοφαινίου **CAGPV-19**. Όλα τα νεοσυντιθέντα πολυμερή φαίνονται στην Εικόνα 4 σε σύγκριση με τα πολυμερή **PCDTBT** και **GN178**. Τα οπτικά τους χαρακτηριστικά απορρόφησης υπεριώδους-ορατού απεικονίζονται στην Εικόνα 5. Από την Εικόνα 5 είναι εμφανές ότι τα οπτικά χαρακτηριστικά των νέων πολυμερών **CAGPV-18** και **CAGPV-19** είναι σαφώς βελτιωμένα με απορροφήσεις σε μεγαλύτερα

μήκη κύματος σε σύγκριση με το **PCDTBT** ενώ ιδιαίτερα για το πολυμερές **CAGPV-19** η απορρόφησή του εκτείνεται μέχρι και πάνω από τα 800nm.



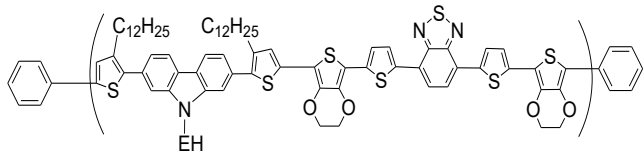
Εικόνα 4. Χημικές δομές των νέων πολυμερών δότες ηλεκτρονίων **CAGPV-9**, **CAGPV-18** και **CAGPV-19** καθώς και του εμπορικού δότη **PCDTBT** και του **GN178**.

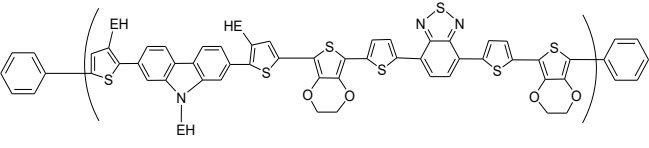
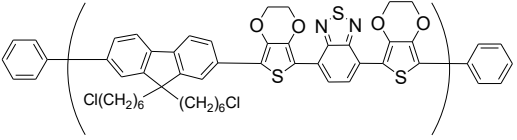
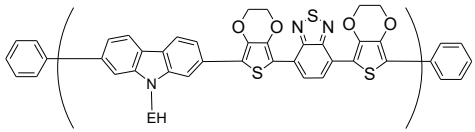
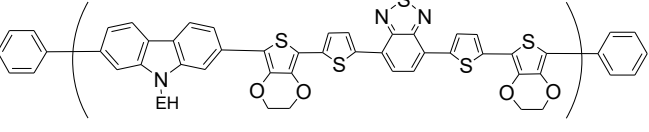
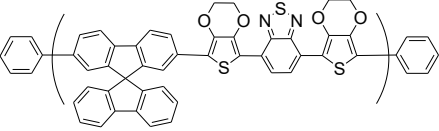


Εικόνα 5. Συγκριτικά UV-Vis φάσματα των νέων πολυμερικών δοτών ηλεκτρονίων

Ακολουθως δόθηκε έμφαση στη δομή **CAGPV-19** της Εικόνας 4 αλλά και σε παράγωγά της, καθώς φάνηκε αρκετά υποσχόμενο όσων αφορά τις οπτικές του ιδιότητες. Τα πολυμερικά ανάλογα με τις δομές και τις συνθήκες πολυμερισμού συνοψίζονται στον παρακάτω Πίνακα 1.

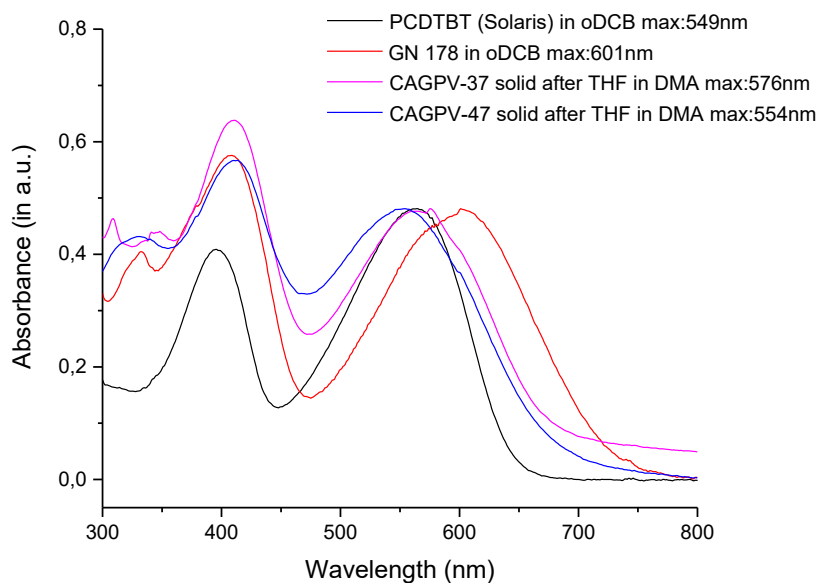
Πίνακας 1: Συνθήκες πολυμερισμού των αναλόγων με Direct (hetero)arylation polymerization

Polymer	Structure	Catalyst (Pd(OAc) ₂)	Ligand	Reaction Time	UV max (nm)
CAGPV19		5%	10% P(o-tolyl) ₃	140h	576nm
CAGPV21		2%	-	72h	594nm
CAGPV24		3%	-	72h	589nm
CAGPV29		3%	-	28h	602nm
CAGPV44		4%	8% P(o-tolyl) ₃	96h	538nm
CAGPV45		4%	8% Dppf	96h	543nm
CAGPV50		-	8% Tris(OMe) ₃	72h	550nm

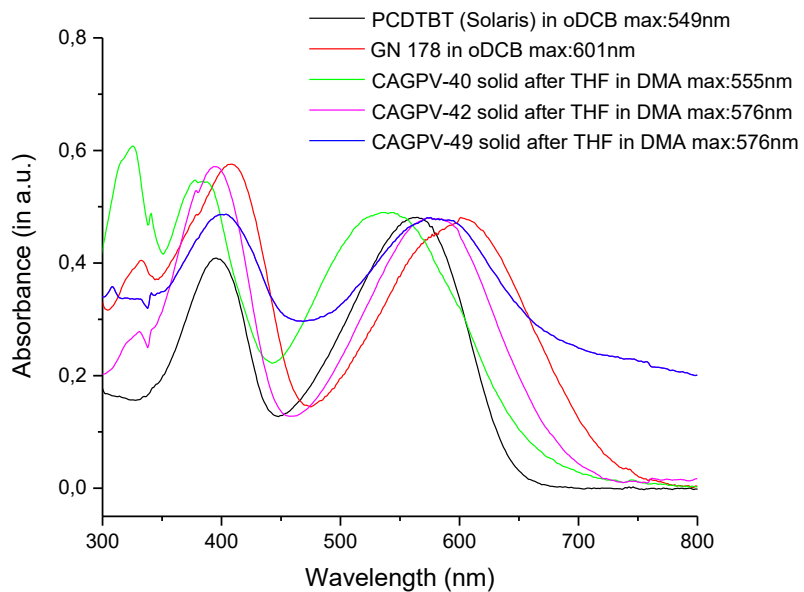
CAGPV35		3%	-	72h	591nm
CAGPV40		1%	-	24h	555nm
CAGPV42		2%	-	16h-96h	576nm
CAGPV37		3%	-	72h	576nm
CAGPV47		5%	10% Dppf	72h	559nm
CAGPV49		5%	10% Dppf	72h	576nm

Στις Εικόνες 5-7 παρουσιάζονται οι UV-Vis απορροφήσεις των προαναφερόμενων πολυμερών σε σχέση με τον τυπικό και πλέον εμπορικά διαθέσιμο πολυμερικό δότη **PCDTBT** και τον πολυμερικό δότη **GN178** που είχε παλαιότερα συντεθεί στο Εργαστήριο Πολυμερών του Παν. Πατρών, στα πλαίσια του Ευρωπαϊκού ερευνητικού προγράμματος Smartonics σε μορφή διαλύματος.

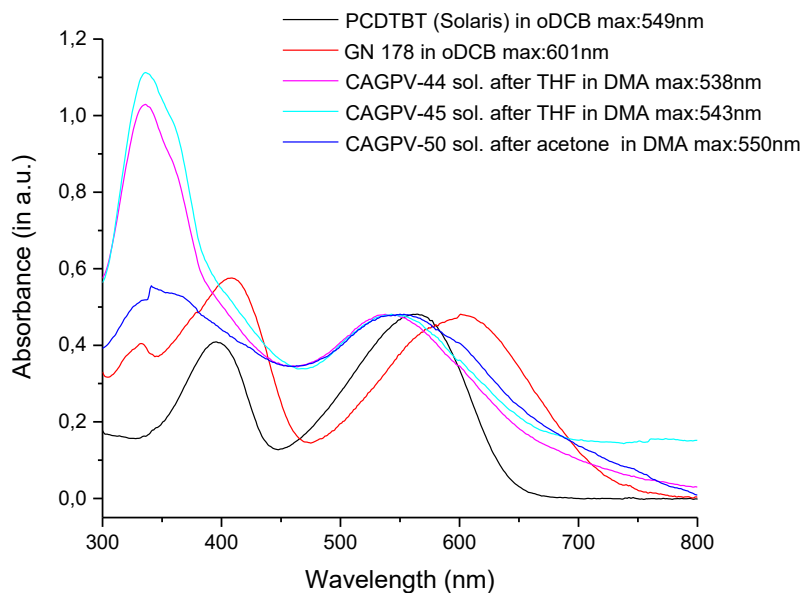
Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων απορρόφησης παρατηρήθηκε πως η διαλυτότητα των νέων πολυμερικών δοτών ήταν μεν ικανοποιητική σε χλωριωμένους διαλύτες όπως o-DCB, 1,1,2,2-TCE, TCB, αλλά μειωμένη στο χαμηλότερου σημείου ζέσεως CHCl₃, γεγονός που δεν επέτρεψε και τον ικανοποιητικό προσδιορισμό των μοριακών βαρών του στα υπάρχοντα συστήματα χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών. Παράλληλα όμως παρατηρήθηκε πως παρουσιάζουν αρκετά ικανοποιητική διαλυτότητα σε κοινούς οργανικούς διαλύτες όπως DMF, DMA και NMP γεγονός που δυνητικά μπορεί να επιφέρει χαμηλότερο περιβαλλοντολογικό αποτύπωμα. Για αυτό επιλέχθηκε το DMA ως διαλύτης για τις μετρήσεις των απορροφήσεων UV-Vis.



Εικόνα 5. Συγκριτικό UV-Vis φάσμα των πολυμερικών δοτών **CAGPV-37** και **CAGPV-47** σε διαλύτη DMA



Εικόνα 6. Συγκριτικό UV-Vis φάσμα των πολυμερικών δοτών **CAGPV-40** ,**CAGPV-42** και **CAGPV-49** σε διαλύτη DMA

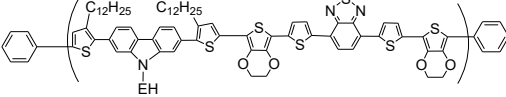
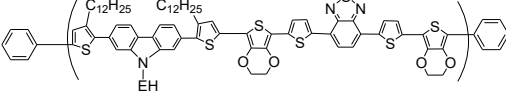
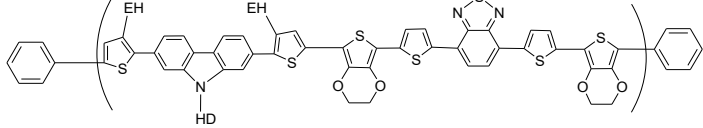
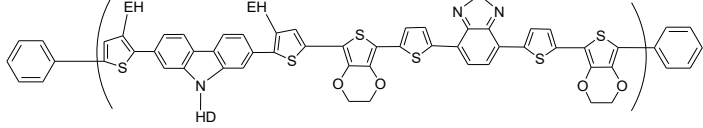
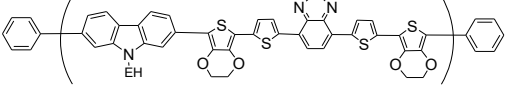
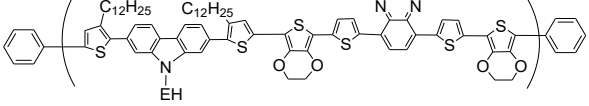


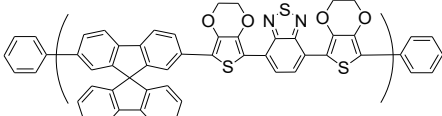
Εικόνα 7. Συγκριτικό UV-Vis φάσμα των πολυμερικών δοτών **CAGPV-44** ,**CAGPV-45** και **CAGPV-50** σε διαλύτη DMA

Από τα φάσματα των απορροφήσεων είναι εμφανές ότι τα οπτικά χαρακτηρισικά αρκετών νέων πολυμερών είναι σαφώς βελτιωμένα, με απορροφήσεις σε μεγαλύτερα μήκη κύματος σε σύγκριση με το **PCDTBT**, ενώ σε ορισμένα η απορρόφησή τους εκτείνεται μέχρι και πάνω από τα 800nm.

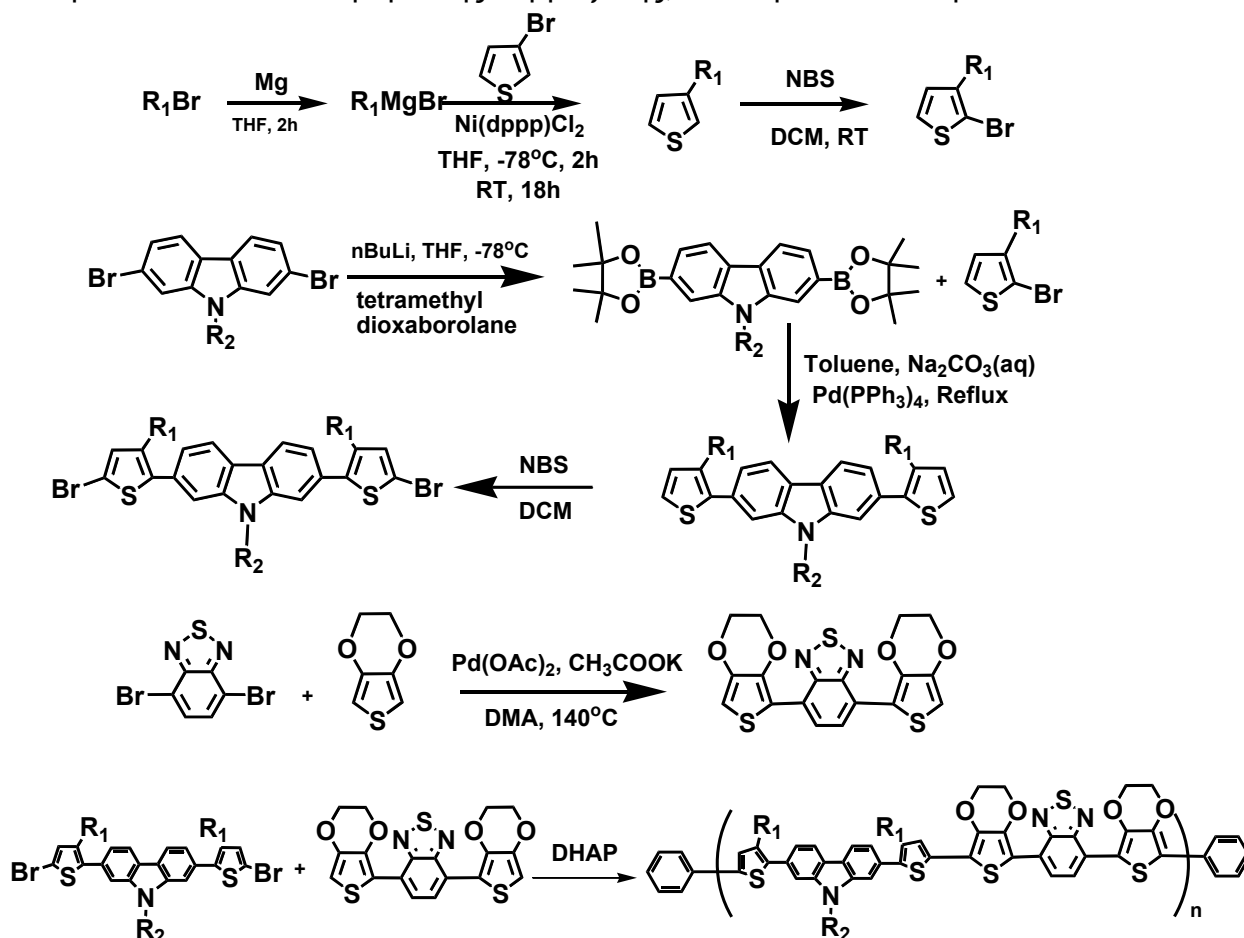
Όπως αναφέρθηκε, η διαλυτότητα των πολυμερικών αναλόγων είναι μεν ικανοποιητική σε χλωριωμένους διαλύτες όπως ο-DCB, 1,1,2,2-TCE, TCB, αλλά μειωμένη στο χαμηλότερου σημείου ζέσεως CHCl₃, γεγονός που δεν επέτρεψε και τον ικανοποιητικό προσδιορισμό των μοριακών βαρών του στα υπάρχοντα συστήματα χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών. Για αυτό το λόγο, σε συνεργασία με τον καθηγητή κ. Α. Αυγερόπουλο πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών σε υψηλή θερμοκρασία (HT-SEC) στα συντεθέντα πολυμερή στο Εργαστήριο του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, στο Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων και τα αποτελέσματα παρατίθενται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2: Μετρήσεις αποκλεισμού μεγεθών σε υψηλή θερμοκρασία (HT-SEC) των πολυμερικών υλικών.

Κωδικός Υλικού	Δομή Πολυμερούς	HT-GPC(οDCB) Mn-MW
CAGPV2 4-THF		2250-6500 Mp:3000
CAGPV2 4		2350-4M Mp:8200
CAGPV3 5-THF		11.6k-18k Mp:14k
CAGPV3 5		2.4k-4k Mp:2900
CAGPV3 7		1100-1500
CAGPV4 5		1900-3200 Mp:2.800

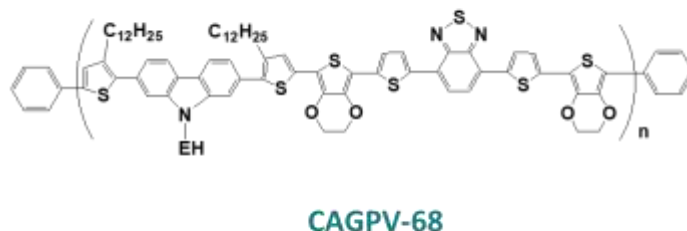
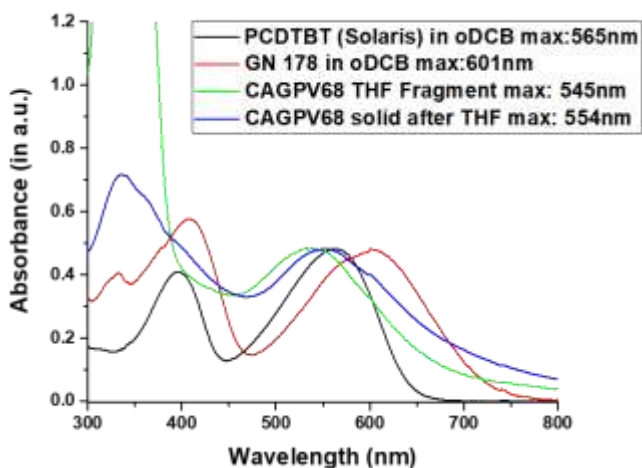
<p>CAGPV4 9</p>		<p>1260-8500</p>
---------------------	---	------------------

Κατόπιν αυτών των αποτελεσμάτων δόθηκε ιδιαίτερη έμφαση στην κλιμάκωση της σύνθεσης των μονομερών που απαρτίζουν τα πολυμερή **CAGPV24** και **CAGPV35**, καθώς αυτά επέδειξαν ικανοποιητικό μοριακό βάρος κατά τις μετρήσεις αποκλεισμού μεγεθών σε υψηλή θερμοκρασία (HT-SEC), αλλά και ικανοποιητική διαλυτότητα σε κοινούς οργανικούς διαλύτες όπως DMF, DMA και NMP και προκρίθηκαν για περαιτέρω διερεύνηση ως προς τις οπτικές και ενεργειακές τους ιδιότητες. Οι κλιμακούμενες συνθετικές πορείες των δύο πολυμερών που πλέον έχουν τους κωδικούς **CAGPV68** και **CAGPV79**, παρουσιάζεται ως μια ενιαία πορεία σύνθεσης που ισχύει για τα συντιθέμενα πολυμερή με ειδοποιό διαφορά τις εκάστοτε αλκυλικές αλυσίδες R, τόσο στους πυρήνες θιοφαινίου όσο και στο μόριο της καρβαζόλης, και παρατίθεται στην Εικόνα 8.

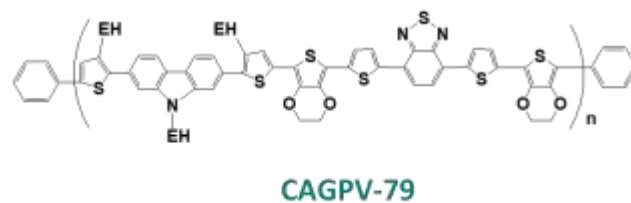
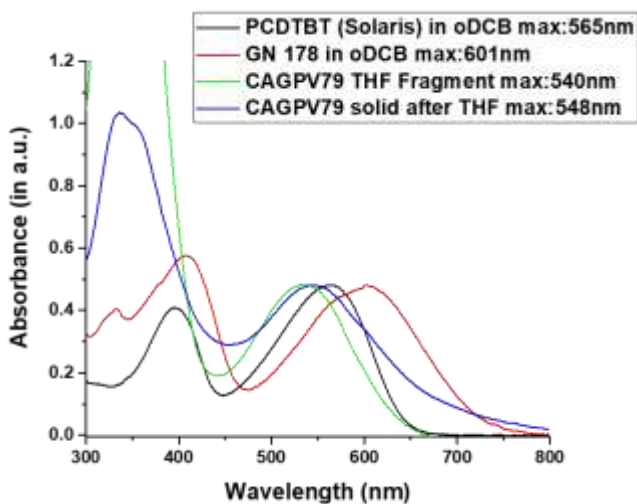


Εικόνα 8. Γενική συνθετική πορεία των πολυμερικών δοτών

Μετά τη σύνθεση ακολούθησε ο χαρακτηρισμός των οπτικών ιδιοτήτων των συντεθέντων πολυμερών, όπως παρουσιάζεται στα συγκριτικά UV-Vis φάσματα των πολυμερικών δοτών **CAGPV68**, Εικόνα 9 και **CAGPV79**, Εικόνα 10 σε διαλύτη 1,2-Dichlorobenzene (oDCB).

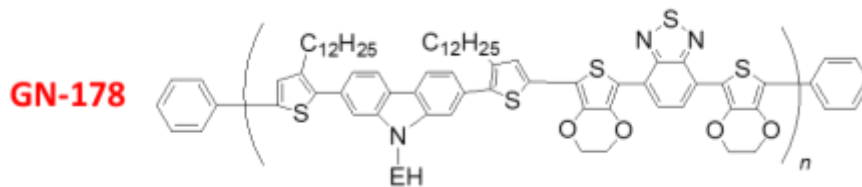


Εικόνα 9. Συγκριτικό UV-Vis φάσμα των πολυμερικών δοτών PCDTBT, GN178 και CAGPV68 σε διαλύτη oDCB

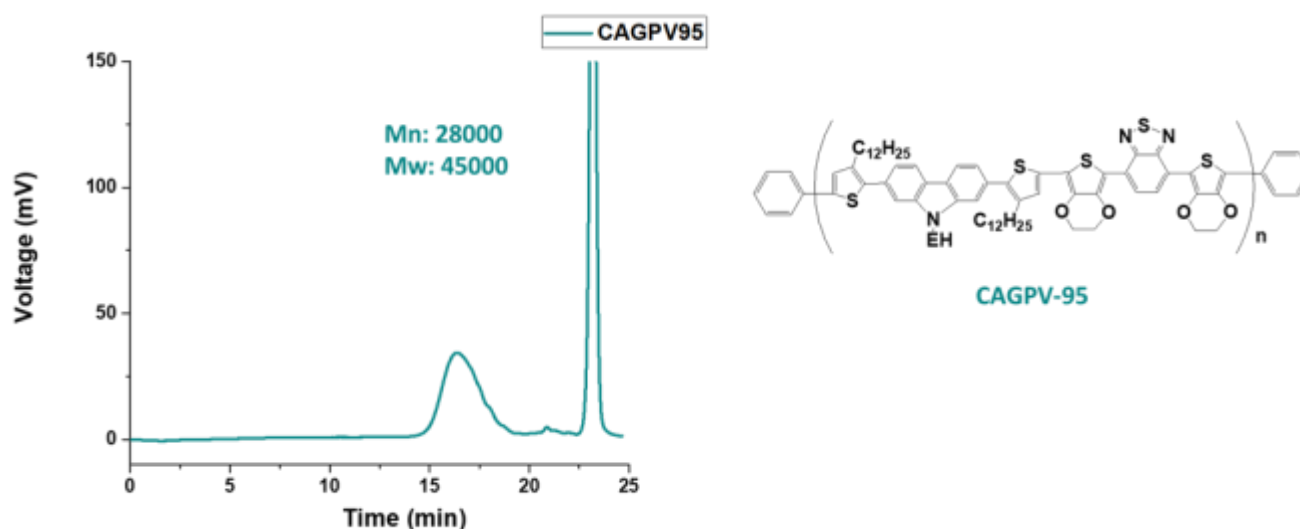


Εικόνα 10. Συγκριτικό UV-Vis φάσμα των πολυμερικών δοτών PCDTBT, GN178 και CAGPV79 σε διαλύτη oDCB

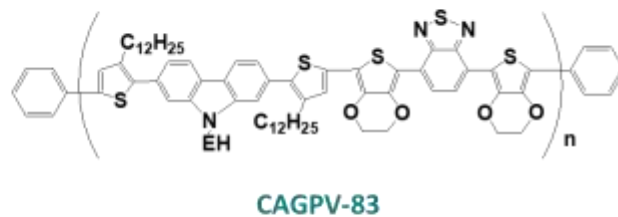
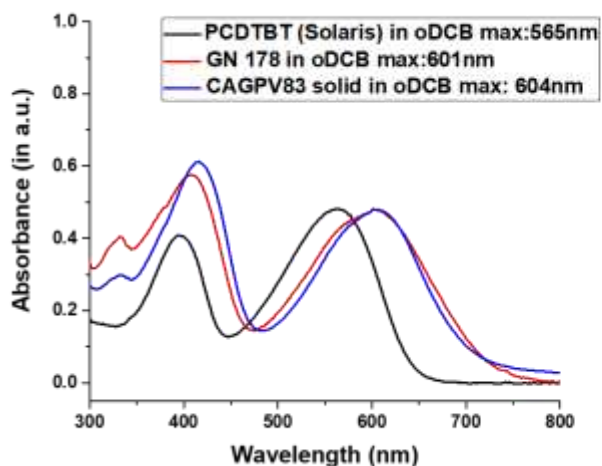
Παράλληλα όμως με την κλιμάκωση των προαναφερθέντων πολυμερικών δοτών πραγματοποιήθηκε προσπάθεια βελτιστοποίησης της σύνθεσης του GN178 αποσκοπώντας σε καλύτερες οπτικές ιδιότητες και αυξημένα μοριακά βάρη.



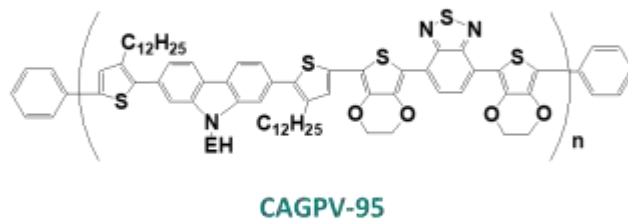
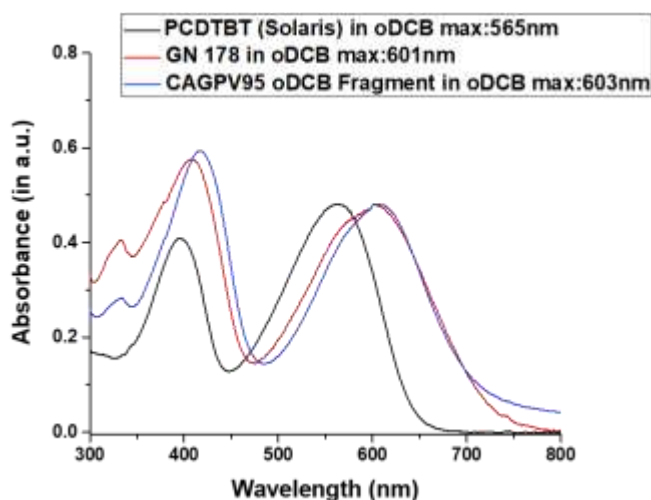
Πραγματοποιήθηκε η σύνθεση του πολυμερούς αρχικά σε διερευνητικό στάδιο, με τα πολυμερή CAGPV83 (96h) και CAGPV87(24h), ενώ κατόπιν κλιμακώθηκε η σύνθεση του CAGPV83 με τον νέο κωδικό CAGPV95. Ακολούθως παρουσιάζεται τόσο η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC) για τον προσδιορισμό των M_n , M_w (Εικόνα 11), όσο και οι βελτιωμένες οπτικές του ιδιότητες μέσω του συγκριτικού φάσματος UV-Vis (Εικόνες 12 και 13).



Εικόνα 11. Χρωματογραφία SEC του πολυμερικού δότη CAGPV95, (THF Fraction) σε διαλύτη $CHCl_3$.

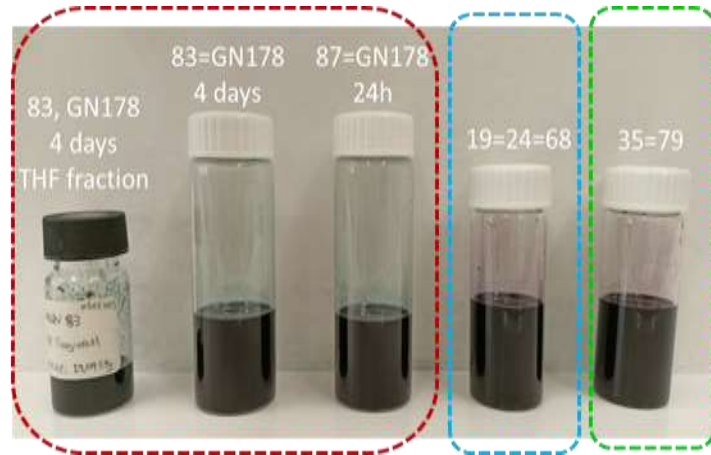


Εικόνα 12. Συγκριτικό UV-Vis φάσμα των πολυμερικών δοτών PCDTBT, GN178 και CAGPV83 σε διαλύτη oDCB.

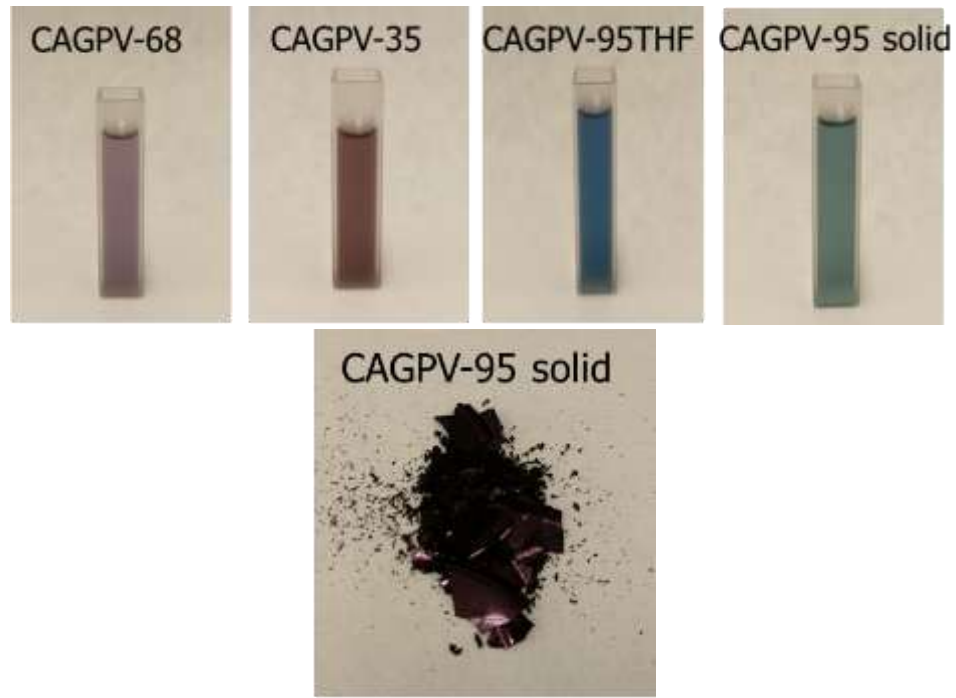


Εικόνα 13. Συγκριτικό UV-Vis φάσμα των πολυμερικών δοτών PCDTBT, GN178 και CAGPV95 σε διαλύτη oDCB.

Επιπρόσθετα, στις Εικόνες 14 και 15 παρατίθενται τα αραιά διαλύματα των πολυμερών των μετρήσεων με φασματοσκοπία UV-Vis, όπου ανάλογα με το πολυμερές παρατηρείται η διαφοροποίηση του χρώματος του διαλύματος. Επιπλέον δίνεται η φωτογραφία του στερεού πολυμερούς CAGPV95, όπου παρατηρείται η μεταλλική υφή του πολυμερούς η οποία είναι απόρροια του ημιαγωγίμου χαρακτήρα του υλικού και του μεγάλου μοριακού του βάρους.



Εικόνα 14. Οπτική σύγκριση των διαλυμάτων των πολυμερικών δοτών CAGPV68, CAGPV79 και του βελτιστοποιημένου πολυμερούς GN178 σε διάρκεια πολυμερισμού 96h (CAGPV83) και 24h (CAGPV87)



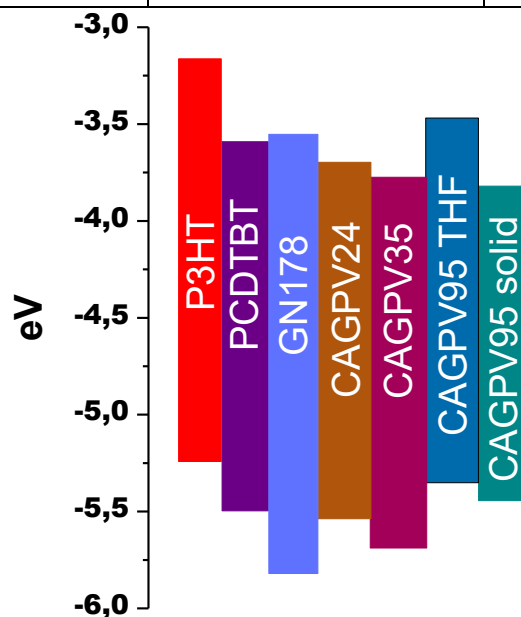
Εικόνα 15. Οπτική σύγκριση των διαλυμάτων των πολυμερικών δοτών CAGPV68, CAGPV79, CAGPV95 σε διαλύτη οDCB, καθώς και του στερεού , CAGPV95 μετά την κλασμάτωσή του με διαλύτη οDCB

Για την περαιτέρω μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων των πολυμερικών δότην που συντέθηκαν και που παρουσιάζουν την επιθυμητή εκτεταμένη συζυγία και αυξημένη διαλυτότητα, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις των ενεργειακών επιπέδων τους με τη χρήση κυκλικής βολταμετρίας (CV), ώστε να διαπιστωθεί αν είναι εφικτός ο συνδυασμός τους με μη-φουλλερενικούς δέκτες όπως τα TPT 10, N2200 κ.α.

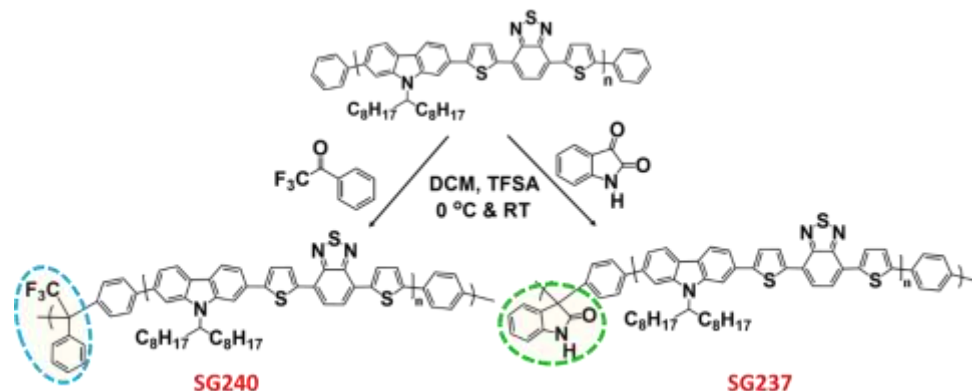
Στον Πίνακα 3 παρουσιάζονται οι αντίστοιχες τιμές HOMO-LUMO, ενώ σχηματικά τα ενεργειακά επίπεδα των πολυμερών απεικονίζονται στο ραβδόγραμμα της Εικόνας 16.

Πίνακας 3: Τιμές των ενεργειακών επιπέδων HOMO-LUMO των πολυμερών δότη-δέκτη.

Polymers	HOMO (eV)	LUMO (eV)
P3HT	-5.2	-3.2
PCDTBT	-5.5	-3.6
GN178	-5.8	-3.6
CAGPV-68	-5.5	-3.7
CAGPV-79	-5.7	-3.8
CAGPV-95 THF	-5.3	-3.5
CAGPV-95 oDCB	-5.4	-3.8

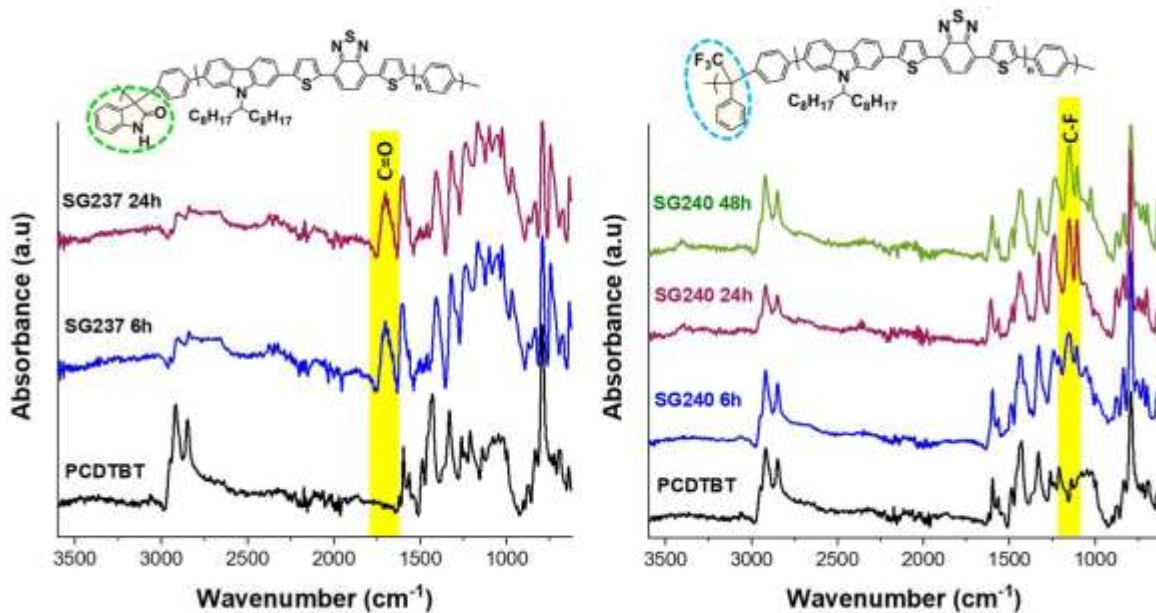


Εικόνα 16. Σύγκριση των ενεργειακών επιπέδων HOMO-LUMO των πολυμερών δότη-δέκτη.



Εικόνα 19. Τροποποίηση του πολυμερικού δότη PCDTBT μέσω αντίδρασης πολυυδροξυαλκυλίωσης Friedel-Crafts καταλυόμενη από υπεροξεία με χρήση ισατίνης (SG237) και τριφθοροακετοφαινόνης (SG240).

Στην Εικόνα 20 παρουσιάζονται τα ATR-IR φάσματα του εμπορικά διαθέσιμου πολυμερικού δότη PCDTBT σε σύγκριση με τα τροποποιημένα πολυμερή που συντέθηκαν μέσω αντίδρασης πολυυδροξυαλκυλίωσης τύπου Friedel-Crafts με ισατίνη (SG237) και τριφθοροακετοφαινόνη (SG240) για διαφορετικούς χρόνους πολυμερισμού. Πέραν των χαρακτηριστικών κορυφών απορρόφησης που παρατηρούνται στο αρχικό πολυμερικό υλικό PCDTBT, στα τροποποιημένα πολυμερή SG237 και SG240 εμφανίζονται δύο νέες κορυφές απορρόφησης αντίστοιχα: Η κορυφή στους 1695 cm^{-1} η οποία αποδίδεται στη δόνηση τάσεως του δεσμού $\text{C}=\text{O}$ της καρβονυλικής ομάδας της ισατίνης, και η κορυφή στους 1145 cm^{-1} , η οποία αποδίδεται στη δόνηση τάσεως του δεσμού $\text{C}-\text{F}_3$ της τριφθοροακετοφαινόνης, επιβεβαιώνοντας την επιτυχή τροποποίηση του αρχικού πολυμερούς **PCDTBT**.



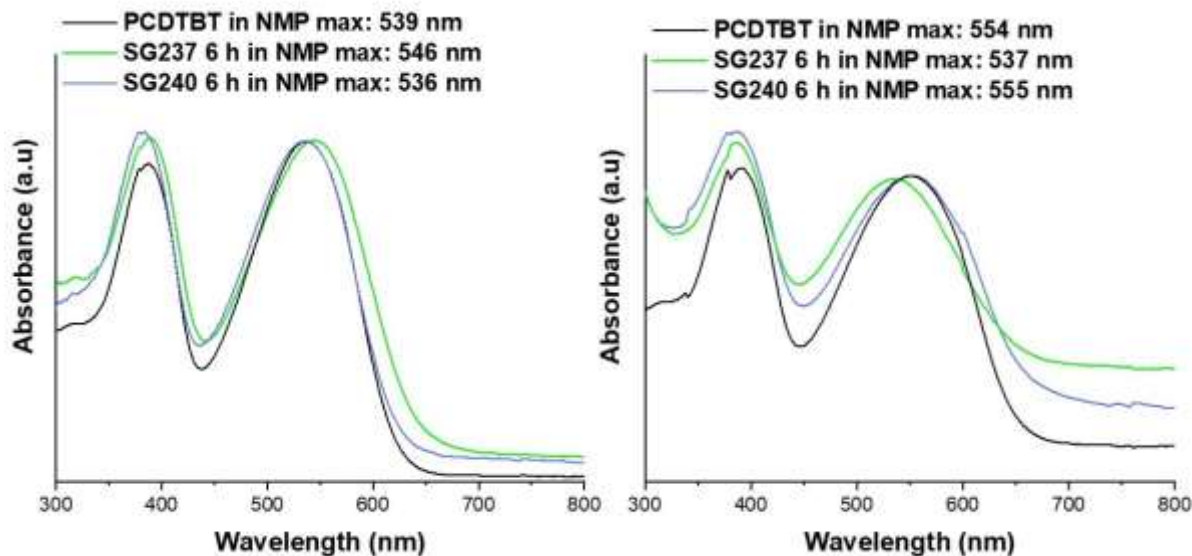
Εικόνα 20. Συγκριτικά ATR-IR φάσματα του πολυμερικού δότη PCDTBT και των τροποποιημένων πολυμερών με χρήση ισατίνης (αριστερά) και τριφθοροακετοφαινόνης (δεξιά) σε διαφορετικούς χρόνους πολυμερισμού.

Όσον αφορά την διαλυτότητα, παρατηρήθηκε βελτίωση της διαλυτότητας των τροποποιημένων πολυμερών σε κοινούς οργανικούς διαλύτες, με βέλτιστη στο NMP, με το τροποποιημένο πολυμερές SG240 να εμφανίζει τη μεγαλύτερη βελτίωση επιτρέποντας τον σχηματισμό φιλμ υψηλής ποιότητας (Εικόνα 21). Αντιθέτως, η διαλυτότητά τους στο CHCl_3 παρέμεινε περιορισμένη, γεγονός που εμπόδισε τον αξιόπιστο προσδιορισμό των μοριακών βαρών τους.

Από την Εικόνα 22 είναι εμφανές ότι τα νέα τροποποιημένα πολυμερή SG237 και SG240 παρουσιάζουν παρόμοια οπτικά χαρακτηριστικά με τον εμπορικό δότη ηλεκτρονίων **PCDTBT** όπως αναμενόταν και παρά το γεγονός ότι η τροποποίησή τους δεν ενίσχυσε σημαντικά τη UV-απορρόφησή του η αύξηση του μοριακού βάρους αναμένεται να βελτιώσει την ποιότητα των μενίων του ενεργού στρώματος.

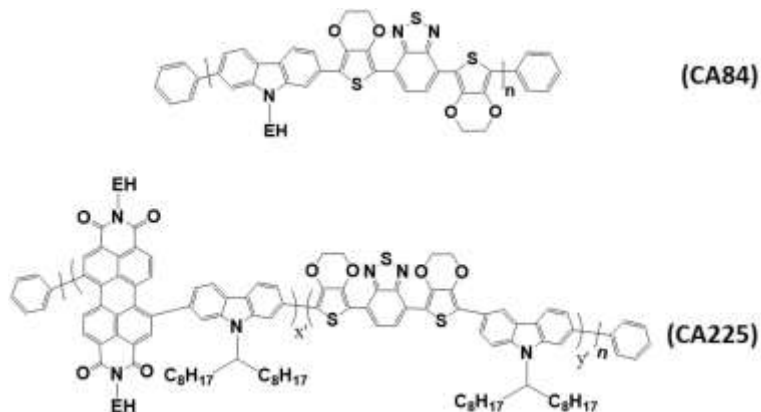


Εικόνα 21. Ο πολυμερικός δότης SG240 σε μορφή φιλμ.

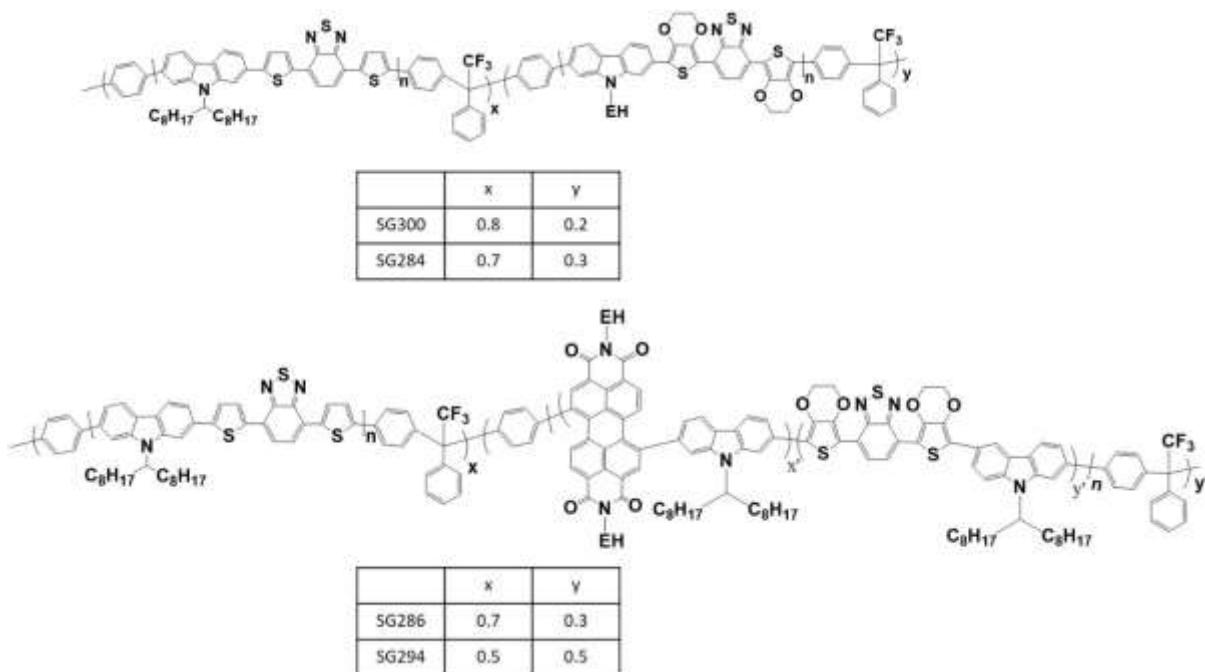


Εικόνα 22. Συγκριτικά UV-Vis φάσματα των πολυμερικών δοτών SG240 και SG237 και του **PCDTBT** σε διάλυμα NMP (αριστερά) και σε μορφή φιλμ από εναπόθεση διαλύματος NMP (δεξιά).

Με γνώμονα τα ενθαρρυντικά αποτελέσματα της αρχικής τροποποίησης του πολυμερικού δότη PCDTBT μέσω πολυδροξυαλκυλίωσης με την τριφθοροακετοφαινόνη και επιδιώκοντας τη συνολική βελτίωση της διαλυτότητας και των οπτικών χαρακτηριστικών των τροποποιημένων αυτών πολυμερών, διερευνήθηκε η δυνατότητα σύνθεσης συμπολυμερών. Τα συμπολυμερή αυτά προέκυψαν από τον πολυμερισμό του PCDTBT με την τριφθοροακετοφαινόνη και με το πολυμερικό δότη CA84 ή με το συμπολυμερές δότη-δέκτη με βάση το διμίδιο του περυλλενίου (CA225), που είχαν συντεθεί παλαιότερα στο Εργαστήριο Πολυμερών του Παν. Πατρών (Εικόνα 23). Η συνθετική αυτή προσέγγιση βασίστηκε στην ίδια αντίδραση πολυδροξυαλκυλίωσης Friedel-Crafts με χρήση τριφθοροακετοφαινόνης ως καρβονυλικής ένωσης, λόγω των ελαφρώς καλύτερων αποτελεσμάτων που είχε επιδείξει (Εικόνα 24). Οι συνθήκες πολυμερισμού διατηρήθηκαν ίδιες με τις προηγούμενες, με χρόνο αντίδρασης 6h, χρήση TFSA ως καταλύτη, άνυδρο DCM ως διαλύτη, με 20% περίσσεια τριφθοροακετοφαινόνης.

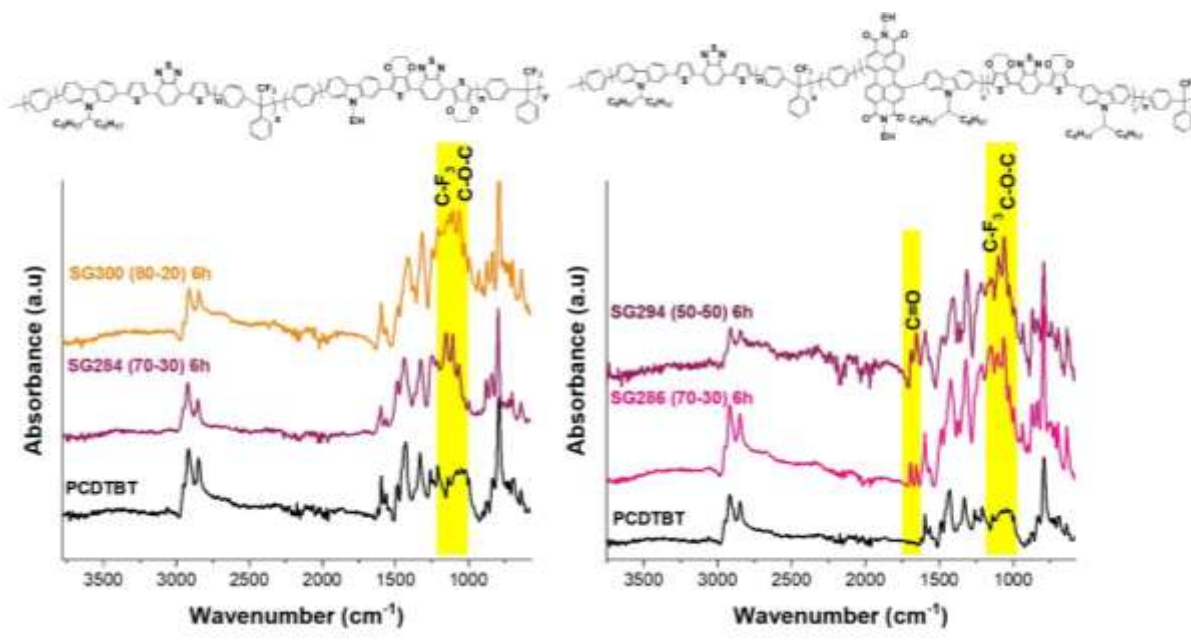


Εικόνα 23. Χημικές δομές πολυμερικού δότη ηλεκτρονίων (CA84) και τριπολυμερούς δότη-δέκτη περυλλενίου (CA225)



Εικόνα 24. Συμπολυμερή του PCDTBT μέσω αντίδρασης πολυδροξυαλκυλίωσης Friedel-Crafts με τριφθοροακετοφαινόνη χρησιμοποιώντας ως δεύτερη συστάδα είτε τον πολυμερικό δότη CA84 είτε το συμπολυμερές δότη-δέκτη περυλλενίου CA225, με τις αντίστοιχες αναλογίες των επιμέρους δομικών συστατικών.

Στη πρώτη περίπτωση, ο πολυμερικός δότης CA84 χρησιμοποιήθηκε δοκιμαστικά σε αναλογία 20% και 30%. Τα ATR-IR φάσματα στην Εικόνα 25 επιβεβαιώνουν τον επιτυχή συμπολυμερισμό του PCDTBT μέσω της αντίδρασης πολυυδροξυαλκυλίωσης με τριφθοροακετοφαινόνη και τον πολυμερικό δότη CA84. Συγκεκριμένα, πέρα από τις χαρακτηριστικές κορυφές του PCDTBT, παρατηρούνται τόσο η χαρακτηριστική κορυφή δόνησης τάσεως του δεσμού C-F₃ της τριφθοροακετοφαινόνης στους 1151 cm⁻¹ όσο και η κορυφή δόνησης τάσεως του δεσμού C-O-C του δότη CA84 στους 1105 cm⁻¹. Από την άλλη, το συμπολυμερές δότη-δέκτη περυλλενίου CA225 χρησιμοποιήθηκε σε αναλογία 30% και 50%. Ο επιτυχής συμπολυμερισμός στην περίπτωση αυτή επιβεβαιώνεται πέρα από τις ήδη αναφερθείσες κορυφές, και από την εμφάνιση των κορυφών στους 1656 και 1690 cm⁻¹ που αποδίδονται στη δόνηση τάσεως του δεσμού C=O του αμιδίου του περυλλενίου, όπως φαίνεται και στο παρακάτω ATR-IR φάσμα.

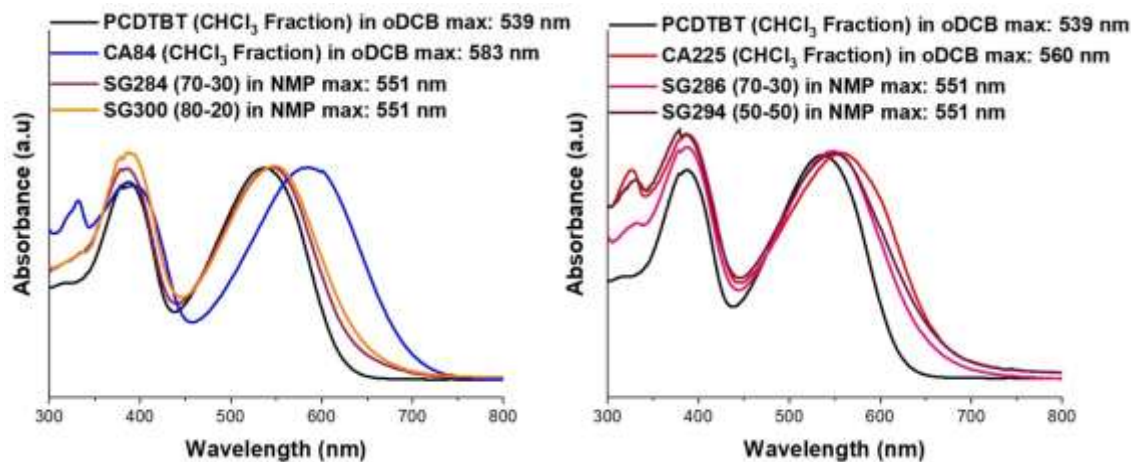


Εικόνα 25. Συγκριτικά ATR-IR φάσματα του PCDTBT και των τροποποιημένων συμπολυμερών διαφορετικής σύστασης που προέκυψαν με χρήση του πολυμερικού δότη CA84 (αριστερά) ή του τριπολυμερούς δότη-δέκτη περυλλενίου CA225 (δεξιά).

Τα τροποποιημένα συμπολυμερή εμφάνισαν βελτιωμένη διαλυτότητα στο NMP, όμως δεν ήταν διαλυτά στο CHCl₃, γεγονός που εμπόδισε τον προσδιορισμό των μοριακών τους βαρών.

Από τα UV-Vis φάσματα της Εικόνας 26, παρατηρείται ότι τα τροποποιημένα συμπολυμερή SG284 και SG300 παρουσιάζουν βελτιωμένα οπτικά χαρακτηριστικά σε σύγκριση με το PCDTBT, με το φάσμα απορρόφησης να εμφανίζει διεύρυνση. Στα

τροποποιημένα συμπολυμερή SG286 και SG294, η απορρόφηση εμφανίζει μια ελαφρά μετατόπιση προς μεγαλύτερα μήκη κύματος σε σχέση με το PCDTBT.



Εικόνα 26. Συγκριτικά UV-Vis φάσματα όλων των συντιθέμενων πολυμερικών δοτών και δεκτών ηλεκτρονίων σε διαλύτες oDCB και NMP.

Για την περαιτέρω μελέτη των ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων των πολυμερικών δοτών που συντέθηκαν με την προαναφερόμενη αντίδραση πολυϋδροξυαλκυλίωσης, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις των ενεργειακών επιπέδων τους με τη χρήση κυκλικής βολταμετρίας (CV), ώστε να διαπιστωθεί αν είναι εφικτός ο συνδυασμός τους με μη-φουλλερενικούς δέκτες όπως TPT10, N2200 κ.α.

Πίνακας 4: Τιμές των ενεργειακών επιπέδων HOMO-LUMO των συντεθέντων με την αντίδραση πολυϋδροξυαλκυλίωσης πολυμερικών δοτών

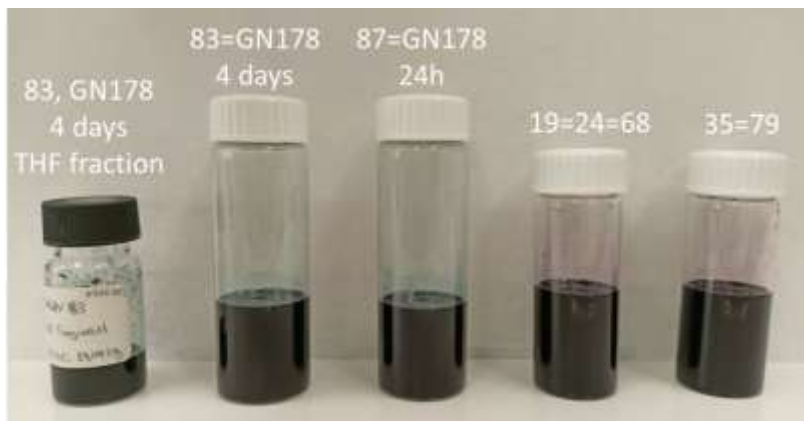
Polymers	HOMO (eV)	LUMO (eV)
PCDTBT	-5.5	-3.6
SG193	-5.64	-3.82
SG196	-5,91	-4,30
SG217	-5,75	-3,61
SG240	-5,73	-3,84
SG237	-5,53	-3,61

2.3 Επιλογή πολυμερικών δοτών ηλεκτρονίων για μελέτη σε OPVs

Επιλεγμένα πολυμερικά υλικά από τις παραπάνω ομάδες υλικών που παρασκευάστηκαν στο Εργαστήριο Πολυμερών του Παν. Πατρών, δόθηκαν στο Εργαστήριο LTFN του Αριστοτέλειου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης για μετρήσεις σε OPVs, τον Ιούλιο 2025 (τα πολυμερικά ανάλογα με τις αντίστοιχες ποσότητες που παρουσιάζονται στον Πίνακα 5 και παρατίθενται στην Εικόνα 27) και κατόπιν τον Δεκέμβριο 2025 (Πίνακας 5 και Εικόνα 27).

Πίνακας 5: Δείγματα των πολυμερικών δοτών που δόθηκαν προς περαιτέρω χαρακτηρισμό προς το Εργαστήριο LTFN (Ιούλιος 2025).

Δείγμα	Κωδικός Υλικού	Ποσότητα
1	CAGPV68	215mg
2	CAGPV79	250mg
3	CAGPV83-THF	15mg
4	CAGPV83-NMP	100mg
5	CAGPV87-NMP	150mg
6	CAGPV87-oDCB	10mg



Εικόνα 27. Παρουσίαση των δειγμάτων των πολυμερικών δοτών σε μορφή διαλύματος προς το Εργαστήριο LTFN (Ιούλιος 2025)

Πίνακας 6: Δείγματα των πολυμερικών δοτών που δόθηκαν προς περαιτέρω χαρακτηρισμό προς το Εργαστήριο LTFN (Δεκέμβριος 2025).

Δείγμα	Κωδικός Υλικού	Ποσότητα
1	CAGPV 110 CB FRACTION in CB	2,3% w/w 115mg
2	CAGPV 110 CHCl ₃ FRACTION in CB	2,5% w/w 100mg
3	SG 245 in NMP	2% w/v 100mg
4	SG 245 in NMP	1% w/v 100mg
5	SG 246 in NMP	2% w/v 100mg
6	SG 246 in NMP	1% w/v 100mg



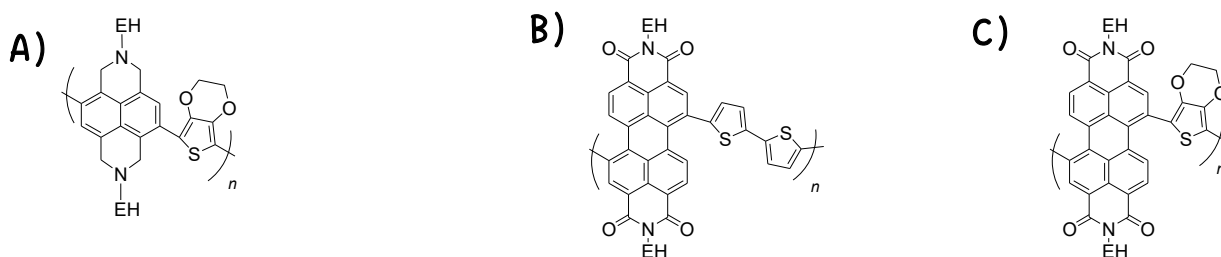
Εικόνα 28. Παρουσίαση των δειγμάτων των πολυμερικών δοτών σε μορφή διαλύματος προς το Εργαστήριο LTFN (Δεκέμβριος 2025)

Συνοπτικά, η συνεισφορά του Εργαστηρίου Πολυμερών στην ΥποΕνότητα 1.2.1 Πολυμερικοί δότες εστίασε στην ανάπτυξη πολυμερών δότη ηλεκτρονίων τύπου “δότη-δέκτη” (D-A) καρβαζόλης – διθειενβενζοθειαδιαζόλης εκτεταμένης συζυγίας με εισαγωγή επιπλέον ομάδων θειοφαινίου και 3,4-αιθυλενοδιοξυ-θειοφαινίου, με βελτιστοποίηση του μοριακού βάρους και του μεγίστου της UV-απορρόφησης, αλλά και στη διερεύνηση κατάλληλων πολυμερικών δοτών που παρουσιάζουν επιθυμητή εκτεταμένη συζυγία, αυξημένη διαλυτότητα και γενικώς ικανοποιητικά μοριακά χαρακτηριστικά και σε σχέση με τα ενεργειακά επίπεδα των επιτρέπουν το συνδυασμό τους με μη-φουλλερενικούς δέκτες όπως TPT10, N2200 κ.α.

Συγχρόνως, πραγματοποιήθηκαν προσπάθειες τροποποίησης του πολυμερικού δότη PCDTBT μέσω της αντίδρασης πολυϋδροξυαλκυλίωσης Friedel-Crafts καταλυόμενης από υπεροξεία και τη χρήση των κετονών ισατίνης και τριφθοροακετοφαινόνης, με στόχο την βελτιστοποίηση του μοριακού βάρους και συνεπώς τη βελτίωση της ικανότητας σχηματισμού υψηλής ποιότητας υμενίων, αλλά και τη βελτίωση της διαλυτότητας του συγκεκριμένου πολυμερούς σε κοινούς, μη-χλωριωμένους οργανικούς όμως NMP.

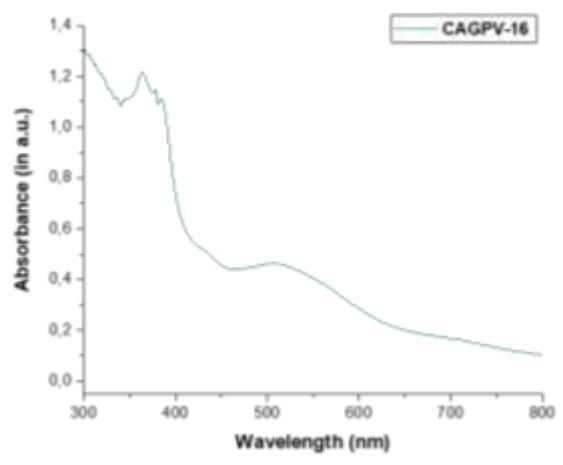
2.4 Σύνθεση Μη φουλλερενικών δεκτών ηλεκτρονίων

Στα πλαίσια της **ΥποΕνότητας 1.2.2 «Μη φουλλερενικοί δέκτες ηλεκτρονίων»** από τις ακόλουθες δομές πολυμερικών δεκτών της Εικόνας 29, έγιναν προσπάθειες σύνθεσης για τα πολυμερικά ανάλογα Α και C ώστε να εκτιμηθούν ως προς τα οπτικά και ενεργειακά τους χαρακτηριστικά, τα οποία και παρατίθενται στην Εικόνα 30.

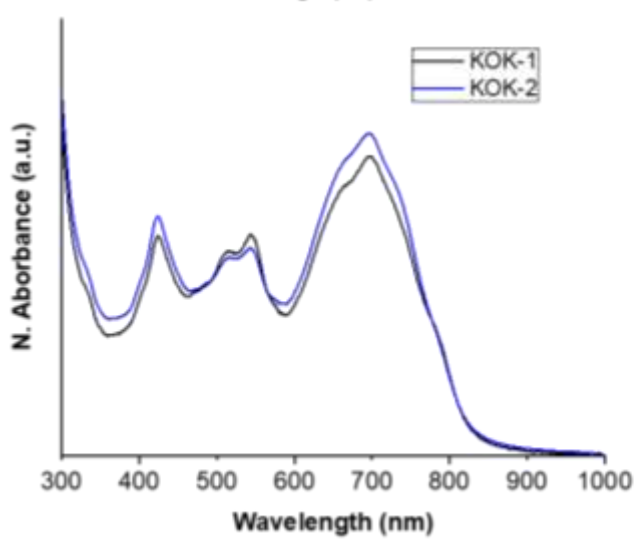
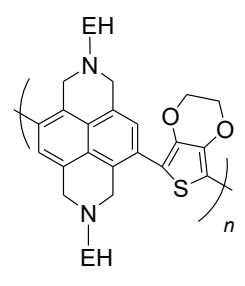


Εικόνα 29. Προτεινόμενες δομές μη φουλλερενικών δεκτών ηλεκτρονίων.

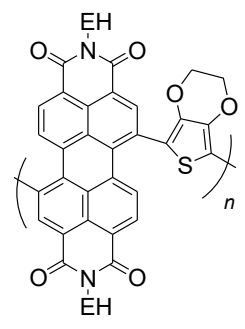
Επιπλέον πραγματοποιήθηκε η σύνθεση των πολυμερών περυλενίου της Εικόνας 31, μέσω σύζευξης αρωματικών πυρήνων Suzuki cross-coupling μεταξύ του διβρωμο-περυλενίου, της 2,5-διβρωμο-πυριδίνης και του διβρορονικού οξέος του διδεκαεξυλοξυφαινουλενίου για το πολυμερές **KOK7**, και του του διβρωμο-περυλενίου με το διβρορονικό οξύ του διδεκαεξυλοξυφαινουλενίου για το πολυμερές **KOK8**. Τα οπτικά χαρακτηριστικά των πολυμερών **KOK7** και **KOK8** εκτιμήθηκαν αρχικά σε διαλύματα CHCl_3 όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 32.



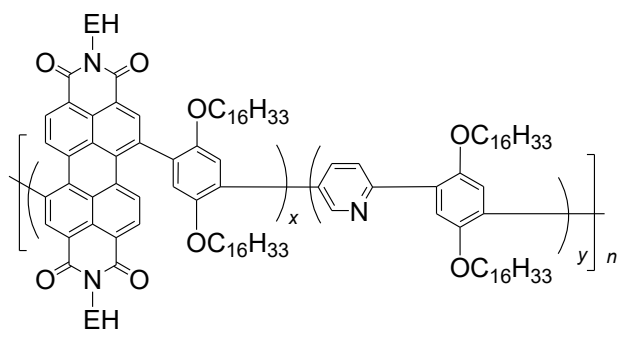
CAGPV-16



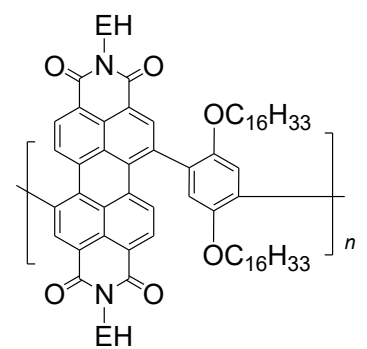
KOK-1



Εικόνα 30. Συγκριτικό UV-Vis φάσμα του συντεθέντων πολυμερικών δεκτών ηλεκτρονίων



KOK7: x=0.5, y=0.5

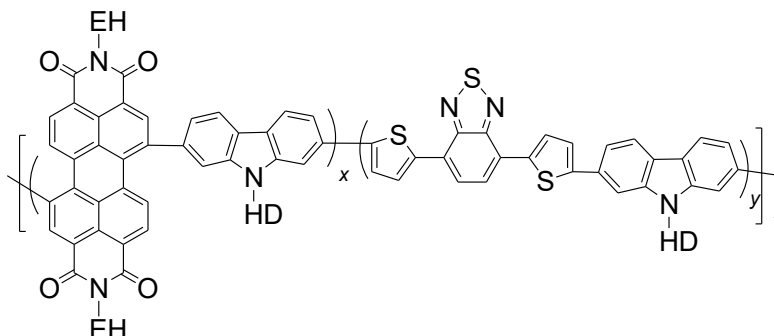


KOK8

Εικόνα 31. Πολυμερικοί δέκτες ηλεκτρονίων περυλενίου **KOK7** και **KOK8**.

Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του προγράμματος έρευνας και καινοτομίας της Ευρωπαϊκής Ένωσης (NextGenerationEU) και του προγράμματος έρευνας και καινοτομίας της Ελλάδας (Ελλάδα 2.0 - Εθνικό Σχέδιο Αναπτυξιακής και Ανταγωνιστικότητας).

για την πιθανή ενίσχυση των μορφολογικών, οπτοηλεκτροχημικών ιδιοτήτων των μιγμάτων της ενεργούς στιβάδας του οργανικού φωτοβολταϊκού και βελτίωση των χαρακτηριστικών των τελικών συσκευών τρισυσταδίου ενεργού στρώματος.



	x	y
KOK-3	0.25	0.75
KOK-4	0.75	0.25

Εικόνα 33. Τριπολυμερή μη φουλλερενικού δέκτη ηλεκτρονίων περυλενίου-διθειενβενζοθειδιαζόλης-καρβαζόλης και αναλογίες των επιμέρους δομικών συστατικών.

Έχοντας πραγματοποιήσει τον καθαρισμό και τον χαρακτηρισμό των μονομερών και πολυμερών δότη καθώς και μονομερών και πολυμερών δέκτη και δότη – δέκτη, **CAGPV-16**, **KOK1**, **KOK7**, **KOK8**, **KOK3** και **KOK4** και έχοντας συντελέσει τη μελέτη των δομικών, μοριακών και οπτικών χαρακτηριστικών των πολυμερών με γνώμονα τη βελτίωση της επεξεργασιμότητας των νέων πολυμερών με την εισαγωγή πλευρικών αλειφατικών αλυσίδων μεγαλύτερου μήκους ή και ασύμμετρης διακλάδωσης, αλλά και με εισαγωγή ή τροποποίηση των συζυγιακών τμημάτων των μονομερών και των τελικών πολυμερών πραγματοποιήθηκε ο ενδεδειγμένος χαρακτηρισμός τους με φασματοσκοπίες UV-Vis, PL.

2.5 Μελέτες δομικού χαρακτηρισμού και ανάλυσης αγωγιμότητας πολυμερών δότη ηλεκτρονίων, Μελέτες σε συστήματα με δυνατότητα αποθήκευσης ενέργειας, Σύνθεση συζυγιακών τυχαίων συμπολυμερών με βάση τη θειenoπυρρολοδιόνη και τη δικετοπυρρολοπυρρόλη (ΠΙ)

Στο πλαίσιο του Π1.2 «Αναλυτική έκθεση σύνθεσης, οπτοηλεκτρονικών και ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων των πολυμερών δότες ηλεκτρονίων και των οργανικών μορίων δέκτες ηλεκτρονίων καθώς και της διαλυτότητας τους σε μη-χλωριωμένους διαλύτες» πραγματοποιήθηκαν από την ομάδα του Π.Ι. τρεις μελέτες.

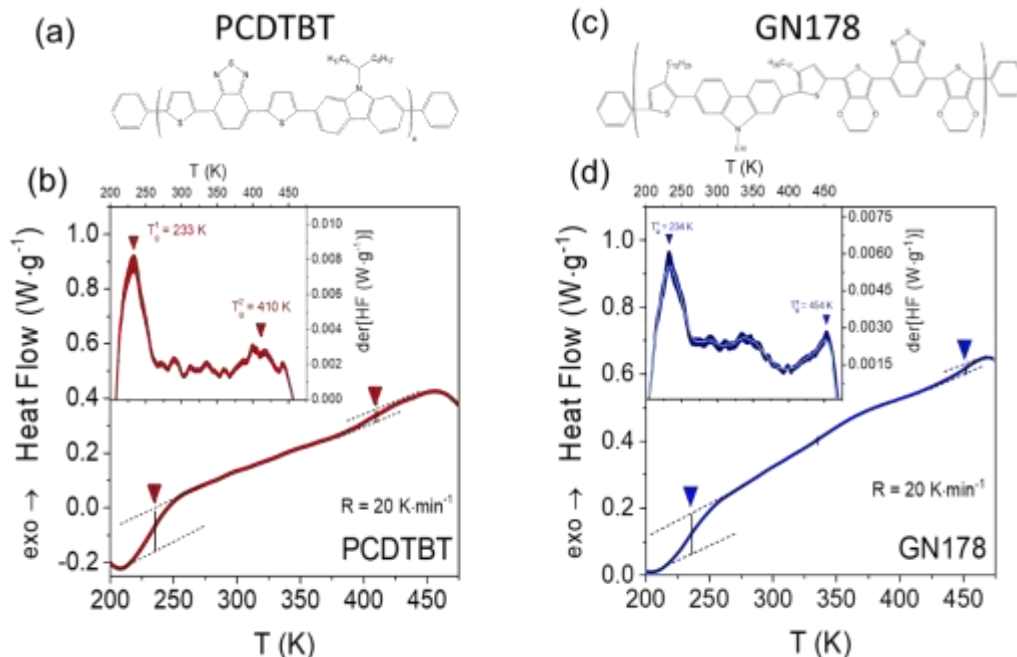
Η πρώτη μελέτη (Εργαστήριο Μαλακής Ύλης, Π.Ι.) αφορά στο δομικό χαρακτηρισμό, την ανάλυση της αγωγιμότητας των και των μοριακών κινήσεων των πολυμερών GN178 και PCDTBT, τα οποία συντέθηκαν από την ερευνητική ομάδα του Καθ. Ι. Καλλίτση και της Επικ. Καθ. Κ. Ανδρεοπούλου (Παν. Πατρών).

Η δεύτερη μελέτη (Εργαστήριο Μαλακής Ύλης, Π.Ι.) αφορά έμμεσα στα συστήματα φωτοβολταϊκών, και συγκεκριμένα στη δυνατότητα αποθήκευσης ενέργειας. Στο πλαίσιο αυτό πραγματοποιήθηκε η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός των φυσικών ιδιοτήτων νέων δισυσταδικών συμπολυμερών *polystyrene block poly(ethylene-copolymerized-glycidyl methyl ether)* [PS-*b*-P(EO-co-GME)] και *polystyrene block poly(glycidyl methyl ether)* [PS-*b*-PGME] με στόχο την αντικατάσταση του PEO σε συστήματα στερεών πολυμερικών ηλεκτρολυτών (ΣΠΗ).

Τέλος, η τρίτη (Εργαστήριο Επιστήμης και Τεχνολογίας Πολυμερών, Π.Ι.) αφορά τη σύνθεση συζυγιακών τυχαίων συμπολυμερών με βάση τη θειenoπυρρολοδιόνη και τη δικετοπυρρολοπυρρόλη, ακολουθώντας την προσέγγιση δέκτη–δότη (donor–acceptor, D–A), μέσω της αρωματικής σύζευξης Stille.

A. Πολυμερικοί δότες ηλεκτρονίων

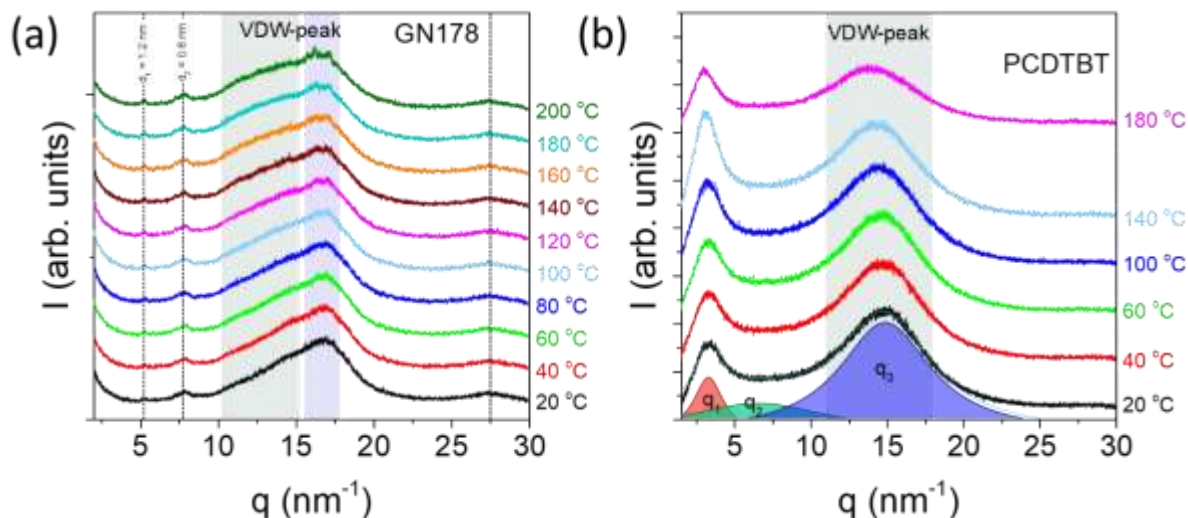
Η πρώτη μελέτη, στους πολυμερικούς δότες ηλεκτρονίων με χρήση σε συστήματα οργανικών φωτοβολταϊκών, GN178 και PCDTBT (**Σχήμα 1**), είχε ως στόχο τον χαρακτηρισμό των θερμικών, δομικών και δυναμικών ιδιοτήτων των πολυμερών. Για τον λόγο αυτό, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC), Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης Μεταβαλλόμενου Ρυθμού Ψύξης-Θέρμανσης (TM-DSC), Περίθλασης Ακτίνων Χ συναρτήσεως της θερμοκρασίας (XRD(T)) και Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας (DS).



Σχήμα 1. Οι χημικές δομές των δύο πολυμερών (a) PCDTBT και (c) GN178, μαζί με τα (b,d) διαγράμματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης της ροής θερμότητας συναρτήσεως της θερμοκρασίας (ρυθμό θέρμανσης 20 K/min). Τα βέλη δείχνουν τη μετάβαση υάλου στις χαμηλές θερμοκρασίες, καθώς και μια ασθενέστερη μετάβαση σε υψηλότερες θερμοκρασίες

Για τις μετρήσεις των θερμικών ιδιοτήτων των πολυμερών, χρησιμοποιήθηκε το θερμιδόμετρο του Ε' Εργαστηρίου Φυσικής Q2000 (TA Instruments) με δυνατότητα προγραμματισμού κύκλων θερμοκρασίας στην περιοχή 93-700 K, με ακρίβεια ± 0.1 K και ευαισθησία 0.2 μ WH. Μέσω των πειραμάτων Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC), εντοπίστηκε και στα δύο συστήματα μια ευδιάκριτη υαλώδης μετάβαση υάλου σε χαμηλές θερμοκρασίες ($T_g \sim 233$ K) (**Σχήμα 1**) η οποία σχετίζεται με την χαλάρωση των πλευρικών ομάδων $C_{12}H_{25}$ και C_8H_{17} , για τα πολυμερή GN178 και PCDTBT, αντίστοιχα. Οι εύκαμπτες αυτές ομάδες μειώνουν τη θερμοκρασία υάλου λόγω του φαινομένου της εσωτερικής πλαστικοποίησης. Πέραν της μετάβασης υάλου, εντοπίζεται ακόμη μια, λιγότερο ευδιάκριτη, μεταβολή στη ροή θερμότητας σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Για τον ακριβή χαρακτηρισμό του είδους της συγκεκριμένης μετάβασης πραγματοποιήθηκαν πειράματα Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης Μεταβαλλόμενου Ρυθμού Ψύξης-Θέρμανσης (TM-DSC). Η τεχνική αυτή δίνει επιπρόσθετες πληροφορίες για τη δυναμική της θερμοκρασίας μετάβασης υάλου. Σε αντίθεση με το συμβατικό DSC όπου

(Ινστιτούτο Max-Panck για πολυμερή υλικά) ήταν το περιθλασίμετρο ακτίνων X Rigaku SmartLab, πηγής Cu, με τάση λειτουργίας 45 kV και ρεύμα 200 mA. Το μήκος κύματος της πηγής ήταν 0.154059 nm, ενώ χρησιμοποιήθηκε ο δισδιάστατος ανιχνευτής HyPix-3000 με pixel size 100 μm x 100 μm και ενεργό διατομή 38.5 nm x 77.5 μm .



Σχήμα 3. Οι καμπύλες περίθλασης ακτίνων X για τα δείγματα GN178 (a) και PCDTBT (b). Τα διαφορετικά χρώματα αντιστοιχούν σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Στο **Σχήμα 3** παρουσιάζονται οι καμπύλες περίθλασης για τα δύο συστήματα. Το πολυμερές GN178 εμφανίζει χαρακτηριστικά ημικρυσταλλικού πολυμερούς, χαμηλού βαθμού κρυστάλλωσης. Οι ανακλάσεις τύπου Bragg γίνονται εντονότερες με την αύξηση της θερμοκρασίας λόγω του φαινομένου της ανόπτωσης. Λαμβάνοντας υπόψιν τη θερμοκρασία των 200 °C, όπου οι ανακλάσεις είναι πιο ευδιάκριτες, προσδιορίστηκε η μοναδιαία κυψελίδα ως απλό ορθορομβικό πλέγμα Bravais με πλεγματικές παραμέτρους $\alpha = 1.2 \text{ nm}$ / $\beta = 0.37 \text{ nm}$ και $\gamma = 0.81 \text{ nm}$. Στην ίδια θερμοκρασία υπολογίστηκε και ο βαθμός κρυστάλλωσης του πολυμερούς GN178 ως $X_c = \frac{I_c}{I_c + I_a} = 18 \%$. Στον αντίποδα, το πολυμερές PCDTBT είναι άμορφο σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος. Συγκεκριμένα, εντοπίζονται δύο ευρείες κορυφές: μια σε $q_1 \approx 3 \text{ nm}^{-1}$ ($d_{01} = 2\pi/q_1 \approx 2.1 \text{ nm}$), που αφορά σε συσχετίσεις backbone-backbone και μια σε $q_3 \approx 15 \text{ nm}^{-1}$ ($d_{03} = 2\pi/q_3 \approx 0.4 \text{ nm}$), η οποία είναι χαρακτηριστική των άμορφων συστημάτων και αντιστοιχεί στις van der Waals διαμοριακές επαφές των ατόμων^[1]. Ανάμεσα στις δύο αυτές ευδιάκριτες ανακλάσεις, παρατηρείται ακόμη μια η οποία λόγω του ότι είναι αρκετά ευρεία, είναι δύσκολο να προσδιοριστεί η προέλευσή της (**Σχήμα 3**). Όπως παρατηρείται στο **Σχήμα 3β**, η πρώτη κορυφή του PCDTBT μετακινείται με τη θερμοκρασία σε μικρότερες τιμές q, γεγονός που

υποδηλώνει τη συσχέτισή της με κάποια διαμοριακή απόσταση (εν προκειμένω διαμοριακές συσχετίσεις γειτονικών αλυσίδων - backbone-backbone correlations) η οποία αυξάνει με τη θερμοκρασία λόγω της θερμικής διαστολής. Παρόμοια ανάκλαση έχει παρατηρηθεί και σε αντίστοιχα συστήματα, όπως τα μίγματα PCDTBT, PBDTTT και PIF8BT με το PDI, με μήκη που αφορούν στις συσχετίσεις αλυσίδων 2.7nm, 4.3 nm και 1.8 nm, αντίστοιχα^{[2],[3]}. Επίσης, από το εύρος του πρώτου μέγιστου περίθλασης (100) υπολογίστηκε το χαρακτηριστικό μήκος των συσχετισμένων αλυσίδων ως $\xi = \frac{2\pi}{\Gamma}$, όπου Γ : FWHM, το οποίο αντιστοιχεί σε $\xi = 1.6$ nm. Τα αποτελέσματα αυτά υποδηλώνουν μικρής εμβέλειας οργάνωση στο PCDTBT (συσχετίσεις αλυσίδων σε μήκη ~ 1.6 nm) και απουσία στοίβαξης π-π (π-π stacking).

Σε συνέχεια των παραπάνω πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας για τον χαρακτηρισμό της αγωγιμότητας και της μοριακής δυναμικής. Η μέθοδος της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας βασίζεται στον μηχανισμό ηρέμησης (relaxation) που παρατηρείται όταν ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο διεγείρει εσωτερικούς βαθμούς ελεύθερης κίνησης^{[4],[5]}. Σε ένα υλικό μπορούν να παρατηρηθούν διαφορετικοί διηλεκτρικοί μηχανισμοί πόλωσης, όπως η ηλεκτρονιακή, η ιοντική, η διπολική, η διεπιφανειακή, κ.α. Σε κάθε περίπτωση η μετρούμενη ποσότητα είναι η σύνθετη αντίσταση Z^* μέσω της οποίας προκύπτουν όλες οι άλλες συναρτήσεις όπως η διηλεκτρική συνάρτηση (ϵ^*), η αγωγιμότητα (σ^*) και το ηλεκτρικό μέτρο (M^*). Οι σχέσεις που τις συνδέουν παρουσιάζονται στο **Σχήμα 4**.

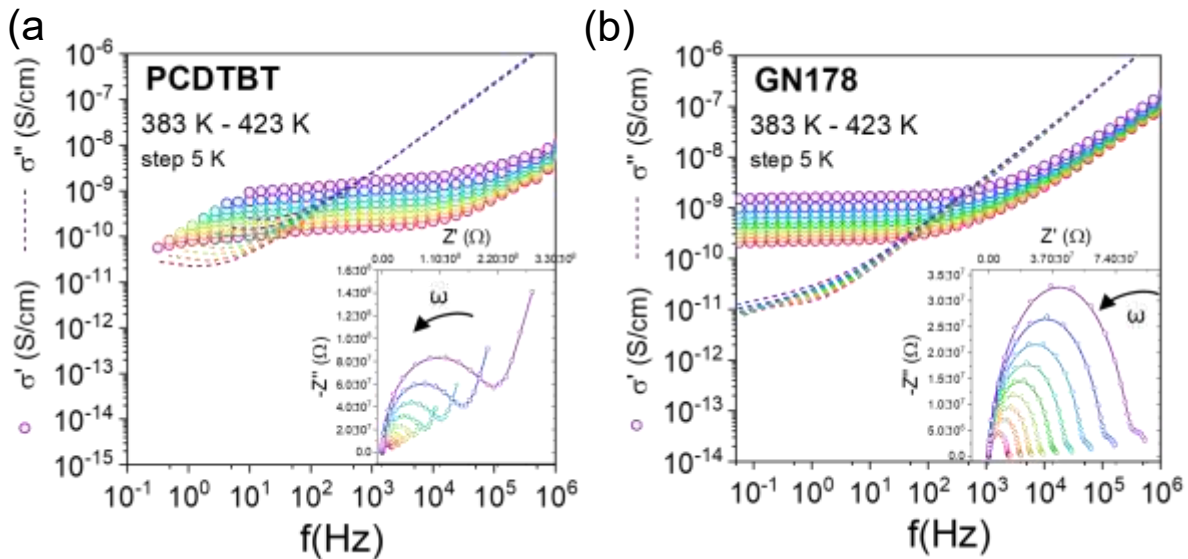
ΜΕΤΡΟΥΜΕΝΟ ΜΕΓΕΘΟΣ	ΕΞΑΓΟΜΕΝΕΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙΣ	ΜΕΤΑΞΥ ΤΟΥΣ ΣΧΕΣΗ
Εμπέδηση	Διηλεκτρική Συνάρτηση $\epsilon^*(\omega) \equiv \epsilon' - i\epsilon''$	$\epsilon^*(\omega) = \frac{1}{i\omega C_0 Z^*(\omega)}$
↓	Αγωγιμότητα $\sigma^*(\omega) \equiv \sigma' + i\sigma''$	$\sigma^*(\omega) = i\omega\epsilon_0 \epsilon^*(\omega)$
$Z^*(\omega) = Z' + iZ''$	Ηλεκτρικό Μέτρο $M^*(\omega) \equiv M' + iM''$	$M^*(\omega) = \frac{1}{\epsilon^*(\omega)}$

Σχήμα 4. Σχέσεις που συνδέουν το μετρούμενο μέγεθος των διηλεκτρικών μετρήσεων, Z^* , με τις εξαγόμενες ποσότητες που αφορούν στη διηλεκτρική συνάρτηση, την αγωγιμότητα και το ηλεκτρικό μέτρο.

Για τις μετρήσεις της διηλεκτρικής συνάρτησης, συναρτήσε της θερμοκρασίας, χρησιμοποιήθηκε ένα σύστημα BDS της εταιρείας Novocontrol, αποτελούμενο από έναν αναλυτή απόκρισης συχνότητας (Alpha και Solartron Schlumberger FRA1260) και ένα διηλεκτρικό μετατροπέα ευρείας ζώνης. Οι διηλεκτρικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ένα εύρος θερμοκρασιών από RT- 423 K σε ατμοσφαιρική πίεση και για συχνότητες

από 10^{-2} έως 10^7 Hz. Ο πυκνωτής αποτελούνταν από δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια, το κάτω ηλεκτρόδιο είχε διάμετρο 40 mm και το πάνω ηλεκτρόδιο είχε διάμετρο 10 mm. Το διηλεκτρικό (δηλαδή το πολυμερές) είχε ομοιόμορφο πάχος (περίπου 100 μm) το οποίο διασφαλίστηκε με τη χρήση τεφλών (πάχους 100 μm), που τοποθετήθηκε ανάμεσα από τα ηλεκτρόδια. Η θερμοκρασία ελεγχόταν με ένα σύστημα Novocontrol Quatro Cryosystem συνεχούς ροής αερίου αζώτου, με ακρίβεια ± 0.05 °C.

Όσον αφορά στην αγωγιμότητα $\sigma^* = \sigma' + i\sigma''$, το πραγματικό μέρος, σ' , μας παρέχει την πληροφορία σχετικά με την ιοντική αγωγιμότητα. Στις καμπύλες του $\sigma'(f)$ υπάρχουν τρεις περιοχές. Στην πρώτη περιοχή, σε υψηλές συχνότητες, η αγωγιμότητα αυξάνεται με τη συχνότητα και αντιστοιχεί στην αγωγιμότητα εναλλασσόμενου πεδίου (ac). Στην ενδιάμεση περιοχή συχνοτήτων, το πραγματικό μέρος, σ' , της αγωγιμότητας παραμένει ανεξάρτητο από τη συχνότητα (dc-αγωγιμότητα). Σε χαμηλές συχνότητες, το σ' ελαττώνεται εξαιτίας του φαινομένου της πόλωσης των ηλεκτροδίων. Το σημείο τομής του πραγματικού με το φανταστικό μέρος παρέχει μία ένδειξη ως προς τη συχνότητα στην οποία αρχίζει να εμφανίζεται η dc-αγωγιμότητα. Στο **Σχήμα 5**, παρουσιάζεται η εξάρτηση του σ' (ανοιχτοί κύκλοι) και του σ'' (διακεκομμένες γραμμές) από τη συχνότητα στο θερμοκρασιακό εύρος από 383 K – 423 K, με βήμα 5 K για το PCDTBT (αριστερά) και το GN178 (δεξιά). Η dc-αγωγιμότητα και στις δύο περιπτώσεις, ορίστηκε από την τιμή του σ' στο ελάχιστο του σ'' . Στα ένθετα παρατίθεται το διάγραμμα Nyquist και για τα δύο πολυμερή στο ίδιο θερμοκρασιακό εύρος. Το πρώτο ημικύκλιο αφορά στην ενδιάμεση συχνοτική περιοχή και κατά συνέπεια στην ιοντική αγωγιμότητα, η οποία μπορεί να υπολογιστεί και αριθμητικά μέσω της σχέσης $\sigma_{dc} = d/R \cdot A$, όπου d είναι η απόσταση μεταξύ των δύο οπλισμών του πυκνωτή, A το εμβαδό της επιφάνειας του πάνω ηλεκτροδίου και R είναι η αντίσταση η οποία αντιστοιχεί στο ελάχιστο του πρώτου ημικυκλίου. Στην περίπτωση του PCDTBT το διάγραμμα Nyquist έχει την τυπική συμπεριφορά ιοντικής αγωγιμότητας, που περιγράφεται με ένα ημικύκλιο σε υψηλές συχνότητες και έναν κλάδο σε χαμηλότερες. Στην περίπτωση του GN178, ωστόσο, παρατηρούνται δύο ημικύκλια, γεγονός που δικαιολογείται από την ύπαρξη σύνθετης αγωγιμότητας με κυρίαρχη την ιοντική απόκριση σε υψηλές συχνότητες και μικρή ηλεκτρονιακή απόκριση σε χαμηλότερες συχνότητες.



Σχήμα 5. Το πραγματικό (ανοιχτοί κύκλοι) και το φανταστικό (διακεκομμένες γραμμές) μέρος της σύνθετης συνάρτησης της αγωγιμότητας σ^* για το PCDTBT (αριστερά) και το GN178 (δεξιά). Διαφορετικά χρώματα αναφέρονται σε διαφορετικές θερμοκρασίες στο θερμοκρασιακό εύρος 383K – 423 K, με βήμα 5K. Στα ένθετα παρατίθενται τα Nyquist γραφήματα για κάθε πολυμερές στο ίδιο θερμοκρασιακό εύρος.

Παρόμοια συμπεριφορά του διαγράμματος Nyquist μπορεί να παρατηρηθεί και έχοντας μόνο ιοντική αγωγιμότητα, ωστόσο αυτό αφορά σε συστήματα που έχουν ενδο-επιφάνειες (grains), όπως τα κρυσταλλικά πολυμερή. Κάτι τέτοιο δεν ισχύει για τα PCDTBT και GN178, τα οποία είναι άμορφα (PCDTBT), ή μικρής κρυσταλλικότητας (GN178), όπως φάνηκε και από τις καμπύλες περίθλασης ακτίνων X (**Σχήμα 3**). Σε κάθε περίπτωση, οι τιμές τόσο της ιοντικής όσο και της πιθανής ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας είναι πολύ χαμηλές, όπως παρουσιάζονται και στο **Σχήμα 6(a,b)**. Οι χαμηλές τιμές της αγωγιμότητας και στα δύο πολυμερή, υποδηλώνουν ότι για τη χρήση τους ως ΦΒ στοιχεία είναι απαραίτητη η προϋπόθεση προσμίξεων δοτών ηλεκτρονίων. Επίσης, η μετρούμενη ιοντική αγωγιμότητα υποδηλώνει την ύπαρξη ιόντων πέραν των ηλεκτρονίων. Μηχανισμοί πόλωσης που οφείλονται σε ιόντα είναι γνωστό ότι επηρεάζουν την κίνηση των δοτών.

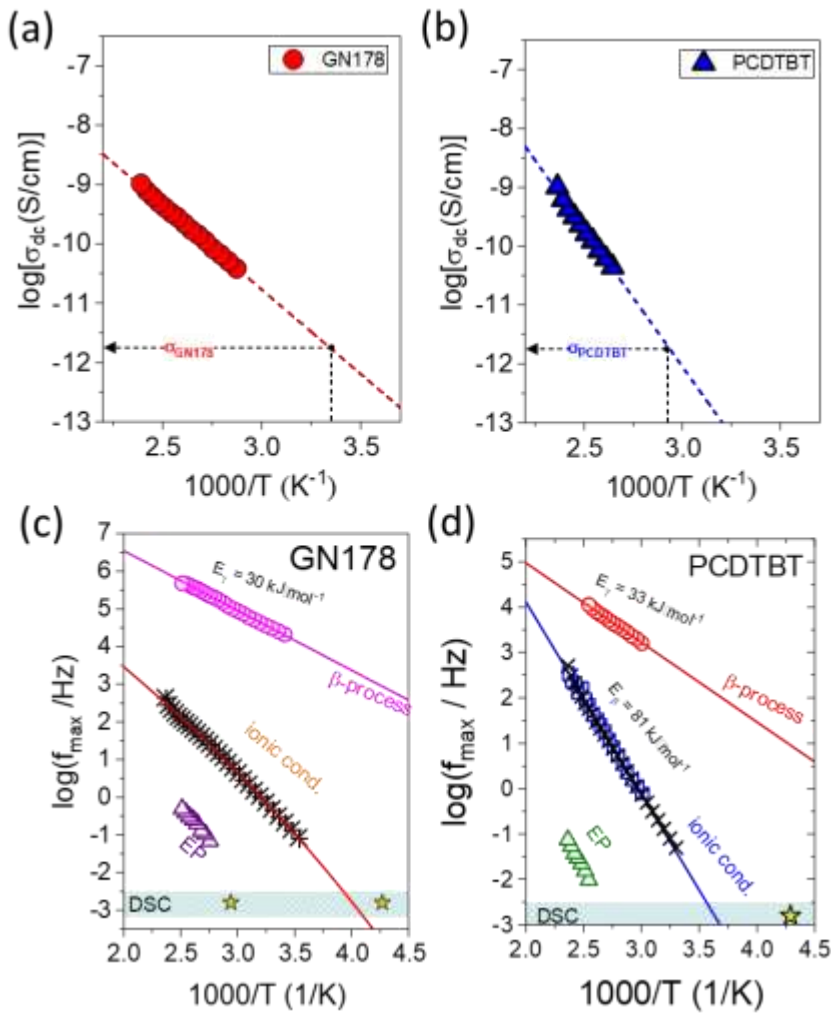
Στο **Σχήμα 6(c,d)**, παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικοί χρόνοι κίνησης, για τα δύο πολυμερή. Παρατηρούνται τρεις μηχανισμοί: ένας γρήγορος που σχετίζεται με κάποια τοπική κίνηση, όπως φαίνεται και από την μικρή ενέργεια ενεργοποίησης, ένας ενδιάμεσος ο οποίος αφορά στην ιοντική αγωγιμότητα, και ένας πιο αργός ο οποίος αντανακλά την πόλωση των ηλεκτροδίων (επίσης ιοντικής προέλευσης).

Στην περίπτωση του PCDTBT, ο γρήγορος μηχανισμός έχει Arrhenius θερμοκρασιακή εξάρτηση (**Εξ. 1**) με ενέργεια ενεργοποίησης ίση με $E_a = 33 \text{ kJ/mol}$. Σε προηγούμενες μελέτες ο συγκεκριμένος μηχανισμός έχει χαρακτηριστεί ως γ-ηρέμηση και έχει συσχετιστεί με την κίνηση 3-4 μεθυλενίων, όπως επίσης και με την τοπική κίνηση των «χαλαρά» συνδεδεμένων άκρων εντός των άμορφων αλκυλικών αλυσίδων^[6]. Ο μηχανισμός της ιοντικής αγωγιμότητας ακολουθεί και αυτός Arrhenius θερμοκρασιακή εξάρτηση, με μεγαλύτερη ωστόσο ενέργεια ενεργοποίησης ($E_a = 81 \text{ kJ/mol}$).

$$f_{max} = f_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{Εξ.1})$$

Στην περίπτωση του GN178, ο γρήγορος μηχανισμός έχει παρόμοια ενέργεια ενεργοποίησης ($E_a = 30 \text{ kJ/mol}$) με τον αντίστοιχο του PCDTBT, και πιθανώς παρόμοια μοριακή προέλευση. Αντίθετα, η θερμοκρασιακή εξάρτηση του μηχανισμού της ιοντικής αγωγιμότητας περιγράφεται από τη VFT συνάρτηση (**Εξ.2**) και σχετίζεται με τη το πάγωμα των μοριακών κινήσεων (T_g) (**Σχήμα 1**). Όπως και στο PCDTBT, έτσι και στο GN178, ο πιο αργός μηχανισμός αφορά στην πόλωση των ηλεκτροδίων.

$$f_{max} = f_0^{\#} \exp\left(-\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (\text{Εξ.2})$$



Σχήμα 6. (a,b) Αγωγιμότητα συνεχούς, σ_{dc} συναρτήσεως του αντιστρόφου της θερμοκρασίας για τα δύο πολυμερή. (c,d) Τα διαγράμματα των χαρακτηριστικών χρόνων κίνησης των ιόντων για το (a) PCDTBT και το (b) GN178. Παρατηρούνται τρεις μηχανισμοί ηρέμησης σε κάθε περίπτωση, οι οποίοι παρουσιάζονται με διαφορετικά χρώματα. Τα σύμβολα x προέκυψαν από την τομή του ϵ' και του ϵ'' και περιγράφουν τον μηχανισμό της ιοντικής αγωγιμότητας.

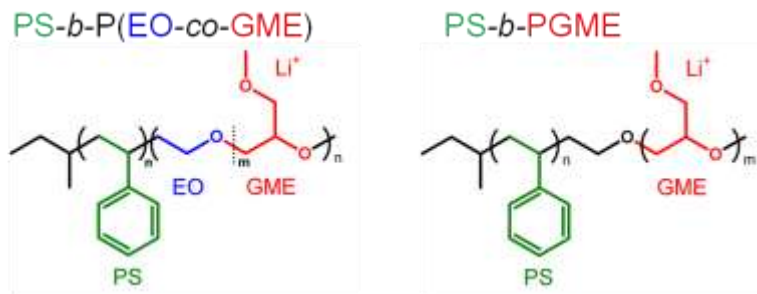
Συμπερασματικά, με την ολοκλήρωση και των μετρήσεων διηλεκτρικής φασματοσκοπίας για τα πολυμερή PCDTBT και GN178 παρατηρήθηκε ότι και τα δύο έχουν σχετικά υψηλή τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς ϵ' (~ 3.6 για το PCDTBT και ~ 3.9 για το GN178), σε θερμοκρασία δωματίου. Γενικά, οι μεγάλες τιμές της διηλεκτρικής σταθεράς ευνοούν το διαχωρισμό των ιόντων, εξιτονίων. Ωστόσο, και τα δύο εξίσου εμφανίζουν πολύ χαμηλές

τιμές ιοντικής και ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας στο θερμοκρασιακό εύρος των εφαρμογών. Οι τιμές αυτές θα μπορούσαν να βελτιωθούν σημαντικά με προσμίξεις δωτών και δεκτών ηλεκτρονίων (όπως το PDI ή το PCBM).

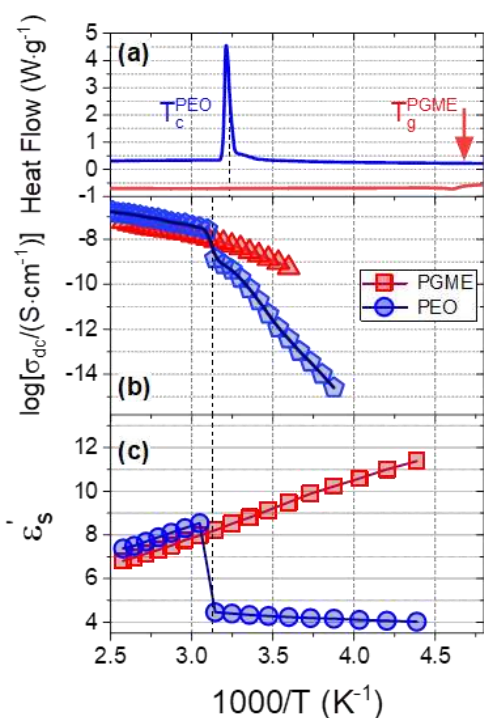
B. Στερεοί πολυμερικοί ηλεκτρολύτες

Το δεύτερο σύστημα που μελετήθηκε δεν έχει άμεση συσχέτιση με τα ΦΒ, ωστόσο αφορά σε στερεούς πολυμερικούς ηλεκτρολύτες με εφαρμογές σε συστήματα αποθήκευσης ενέργειας. Κίνητρο για τη συγκεκριμένη μελέτη αποτέλεσε το γεγονός ότι οι στερεοί πολυμερικοί ηλεκτρολύτες (ΣΠΗ) για μπαταρίες ιόντων λιθίου^[7-9] παρουσιάζουν σημαντικά χαρακτηριστικά (όπως μη τοξικότητα, θερμική σταθερότητα, ευκαμψία και δυνατότητα επεξεργασίας), σε σύγκριση με τους συμβατικούς υγρούς ηλεκτρολύτες. Ωστόσο, οι σημερινοί ΣΠΗ δεν έχουν ευρεία εφαρμογή προς το παρόν, κυρίως λόγω της χαμηλής ιοντικής αγωγιμότητας ($\sigma_{dc} < 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) σε σύγκριση με τους υγρούς. Αυτό υποδηλώνει ότι απαιτούνται περαιτέρω βελτιώσεις προκειμένου να καλυφθούν οι απαιτήσεις των μελλοντικών τεχνολογιών. Οι τρέχουσες προσπάθειες για την αντικατάσταση των υγρών ηλεκτρολυτών στις μπαταρίες ιόντων λιθίου επικεντρώνονται γύρω από το πολυ(αιθυλενοξειδίο) (PEO) σε συσταδικά συμπολυμερή (BCP), με σκληρή φάση συνήθως αποτελούμενη από πολυστυρένιο (PS)^[9-16]. Ωστόσο, τα συγκεκριμένα συστήματα εμφανίζουν κάποιους περιορισμούς οι οποίοι σχετίζονται κυρίως με την κρυστάλλωση του PEO. Ένας τρόπος για να κατασταλεί πλήρως η κρυστάλλωση του PEO είναι μέσω της τροποποίησης της τοπολογίας του με τη σύνθεση τυχαίων συμπολυμερών EO και ενός νέου άμορφου πολυμερούς, του GME (glycidyl methyl ether), με περιεκτικότητα GME μεγαλύτερη του 21%. Επιπροσθέτως το GME προσφέρει και μια βελτιωμένη σύνθεση ως προς την κίνηση των ιόντων λιθίου, διαθέτοντας 2 οξυγόνα ανά επαναλαμβανόμενη μονάδα πολυμερούς.

Στο πλαίσιο αυτό, συντέθηκαν δύο δισυσταδικά συμπολυμερή PS-*b*-P(EO-co-GME) και PS-*b*-PGME (**Σχήμα 7**) με κύριο στόχο να ξεπεραστούν οι βασικοί περιορισμοί του PEO, όπως η ισχυρή τάση του για κρυστάλλωση και η σχετικά χαμηλή διηλεκτρική του σταθερά, που εμποδίζουν, όπως προαναφέρθηκε, την αποδοτική μεταφορά ιόντων λιθίου, σε συστήματα στερεών πολυμερικών ηλεκτρολυτών για μπαταρίες ιόντων λιθίου.



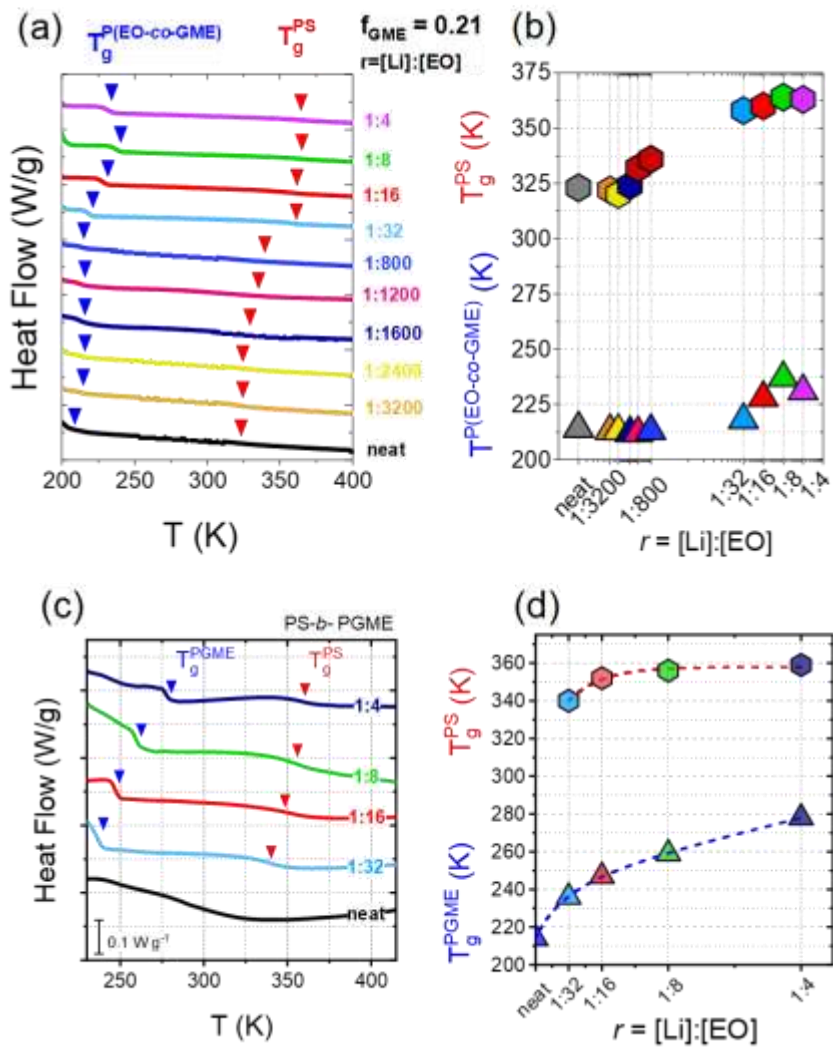
Σχήμα 7. Οι χημικές δομές των νέων δισυσταδικών συμπολυμερών PS-*b*-P(EO-co-GME) και PS-*b*-PGME, όπως αυτά συντέθηκαν από την ερευνητική ομάδα του καθ. Holger Frey στο Johannes Gutenberg, Mainz.



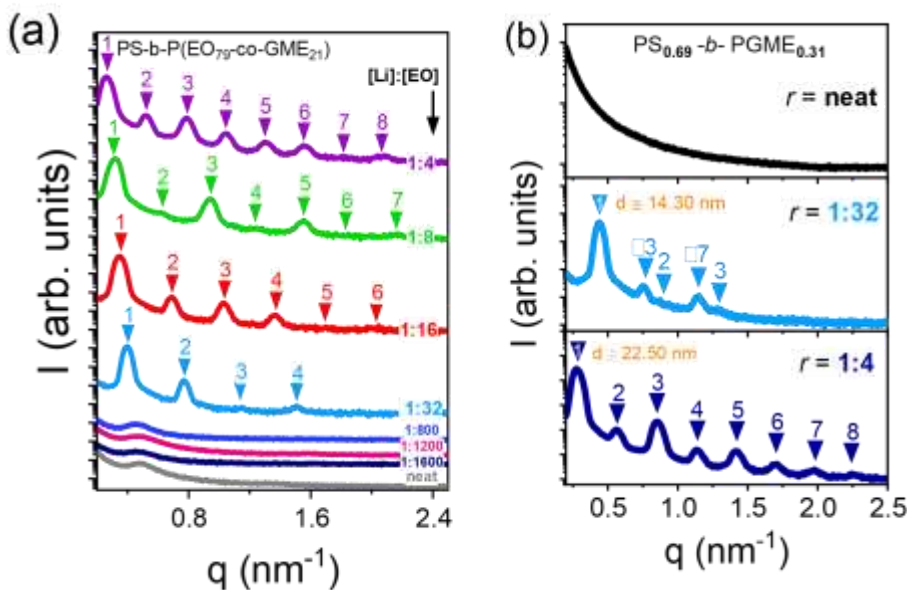
Σχήμα 8. (α) Ροή θερμότητας, (β) ιοντική αγωγιμότητα και (γ) στατική διηλεκτρική διαπερατότητα ως συνάρτηση του αντιστρόφου της θερμοκρασίας. Οι κόκκινες και μπλε γραμμές απεικονίζουν το PGME ($M_n = 3.5 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) και το PEO ($M_n = 5 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) αντίστοιχα. Η κατακόρυφη διακεκομμένη μαύρη γραμμή περιγράφει την θερμοκρασία κρυστάλλωσης του PEO. Κατά την κρυστάλλωση παρατηρείται ασυνέχεια τόσο στην ιοντική αγωγιμότητα (b) όσο και στη διηλεκτρική σταθερά (c), ενώ στο DSC εντοπίζεται ως μια ισχυρή μετάβαση στη ροή θερμότητας.

Αρχικά, διερευνήσαμε τις ιδιότητες του ομοπολυμερούς PGME. Οι καμπύλες DSC επιβεβαίωσαν ότι όλα τα δείγματα PGME είναι άμορφα, με χαμηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g) που κυμαίνονται μεταξύ 212 K και 215 K, σχεδόν ανεξάρτητα από το μοριακό βάρος (**Σχήμα 8(a)**). Η προσθήκη LiTFSI σε αναλογία [Li]:[O] = 1:16 αύξησε το T_g κατά περίπου 22 K, δείχνοντας την αλληλεπίδραση των ιόντων λιθίου με τα άτομα του οξυγόνου του πολυμερούς. Πολύ σημαντικό ήταν το πλεονέκτημα του PGME ως προς τη διηλεκτρική σταθερά. Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 8(c)**, το PEO παρουσιάζει απότομη πτώση της στατικής διηλεκτρικής σταθεράς (ϵ'_s) λόγω της κρυστάλλωσής του, ενώ το PGME, που παραμένει άμορφο, με υψηλότερη διηλεκτρική σταθερά ($\epsilon'_s \sim 9$ σε θερμοκρασία δωματίου) σε όλο το εύρος θερμοκρασιών. Αυτό μειώνει τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις Coulomb μεταξύ των ιόντων και διευκολύνει τη διάσταση του άλατος, που είναι ζητούμενο για εφαρμογές σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Τα παραπάνω χαρακτηριστικά του PGME αξιοποιήθηκαν στη μελέτη των δισυσταδικών συμπολυμερών ξεκινώντας από το PS-*b*-P(EO-co-GME). Η απουσία κρυστάλλωσης του δείγματος PS-*b*-P(EO-co-GME) είναι εμφανής σε όλες τις καμπύλες DSC, για συγκεντρώσεις GME μεγαλύτερες του 21%. Οι καμπύλες δείχνουν την ύπαρξη δύο θερμοκρασιών υάλου, μία χαμηλή σχετιζόμενη με την «μαλακή» φάση P(EO-co-GME) και μία υψηλότερη που αφορά στην σκληρή φάση PS. Αυξάνοντας τη συγκέντρωση του άλατος λιθίου στο σύστημα παρατηρείται αύξηση και στις δύο αυτές θερμοκρασίες υάλου (**Σχήμα 9α,β**). Το γεγονός αυτό υποδηλώνει την αύξηση της παραμέτρου των αλληλεπιδράσεων χ και την έκταση των πολυμερικών αλυσίδων κάτι που επιβεβαιώνεται και από τις μετρήσεις σκέδασης ακτίνων X σε μικρές γωνίες (**Σχήμα 10α**).



Σχήμα 9. Οι καμπύλες DSC για τα συστήματα (a) PS-*b*-P(EO-co-GME) και (c) PS-*b*-PGME. Τα βέλη δείχνουν την θερμοκρασία υάλου του PS και της «μαλακής φάσης», αντίστοιχα. (b),(d) Οι θερμοκρασίες υάλου συναρτήσεσι του λόγου άλατος λιθίου *r*, για τα δύο πολυμερή αντίστοιχα.



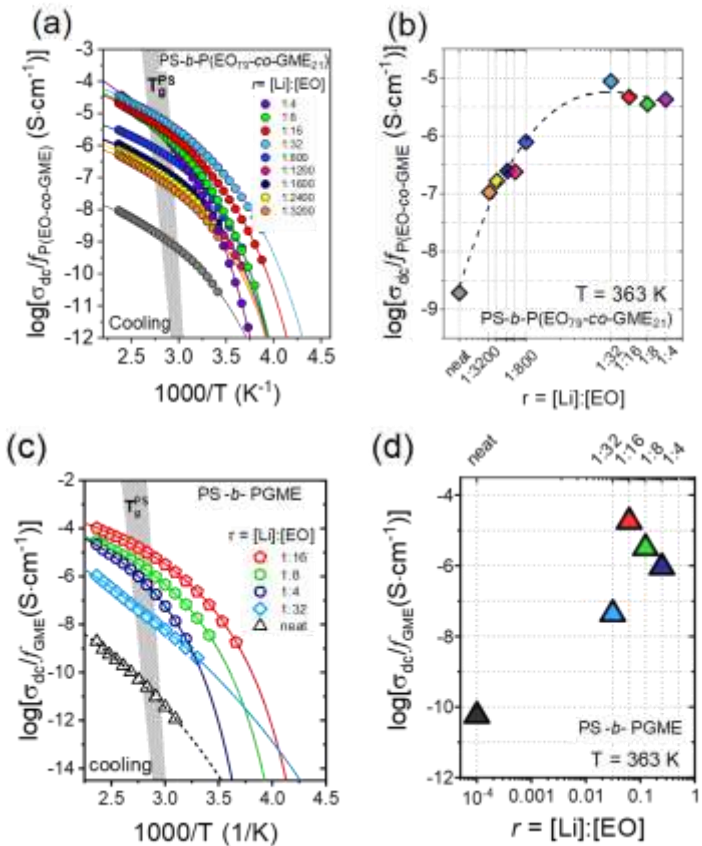
Σχήμα 10. Οι καμπύλες σκέδασης ακτίνων X σε μικρές γωνίες (SAXS) για τα συστήματα (a) PS-*b*-P(EO-co-GME) και (b) PS-*b*-PGME, για διάφορες συγκεντρώσεις του άλατος λιθίου, r . Τα βέλη δείχνουν τις ανακλάσεις Bragg που αντιστοιχούν στη φυλλοειδή μορφολογία (για το πολυμερές PS-*b*-P(EO-co-GME)) και τη μετάβαση από εξαγωνικά οργανωμένους κυλίνδρους, σε φυλλοειδή μορφολογία (για το πολυμερές PS-*b*-PGME), με όλο και αυξανόμενη τάξη της οργάνωσης, συναρτήσεσι του λόγου $r = [\text{Li}]:[\text{EO}]$.

Πιο ειδικά, οι καμπύλες SAXS δείχνουν ότι ακόμα και μια μικρή ποσότητα άλατος λιθίου προκαλεί νανο-φασικό διαχωρισμό ο οποίος αυξάνεται με τη συγκέντρωση του άλατος και για τα δύο συστήματα PS-*b*-P(EO-co-GME) και PS-*b*-PGME, όπως παρουσιάζεται στο **Σχήμα 10**.

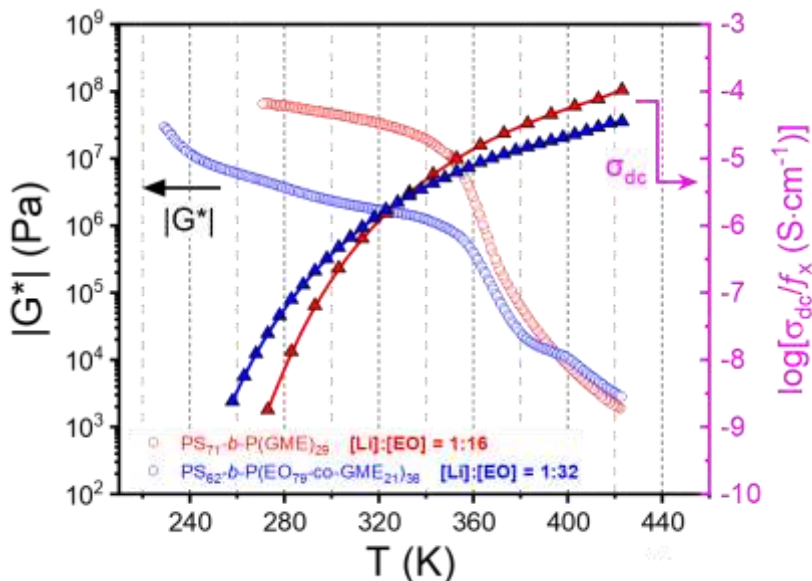
Η εξάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία για διάφορες συγκεντρώσεις άλατος παρουσιάζεται στο **Σχήμα 11 (α,β)**. Η αγωγιμότητα εξαρτάται ισχυρά από την αναλογία άλατος και στα δύο συστήματα. Ενδιαφέρον παρουσίασε το γεγονός ότι η μέγιστη αγωγιμότητα, σε χαμηλές θερμοκρασίες, (π.χ., κοντά στο T_g του PS) παρατηρήθηκε για το δείγμα με αναλογία $[\text{Li}]:[\text{O}] = 1:32$, και όχι για αυτό με την υψηλότερη συγκέντρωση άλατος (1:4). Αυτό αποδίδεται στο χαμηλότερο T_g της μαλακής φάσης. Κοντά στο T_g του PS (~358 K), η αγωγιμότητα του δείγματος PS-*b*-P(EO-co-GME) με αναλογία 1:32 πλησίασε την τιμή των $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$.^[17]

Το επόμενο βήμα ήταν η πλήρης αντικατάσταση του PEO με το PGME, δηλαδή η μελέτη του συστήματος PS-*b*-PGME. Και σε αυτή την περίπτωση, η προσθήκη άλατος

προκάλεσε έντονο νανο-φασικό διαχωρισμό. Τα δεδομένα SAXS (**Σχήμα 10β**) έδειξαν ότι το «καθαρό» PS-*b*-PGME δεν εμφανίζει οργάνωση. Με την προσθήκη άλατος σε αναλογία [Li]:[O] = 1:32 δημιουργήθηκε νανο-φασικός διαχωρισμός με μορφολογία με εξαγωνικά διατεταγμένους κυλίνδρους (HPC), ενώ με αναλογία 1:4 παρατηρήθηκε φυλλοειδής (LAM) μορφολογία με μεγάλη τάξη οργάνωσης. Η ιοντική αγωγιμότητα του συστήματος PS-*b*-PGME παρουσίασε ανάλογη συμπεριφορά με του προηγούμενου συστήματος, αλλά με ακόμη καλύτερες τιμές στο θερμοκρασιακό εύρος των εφαρμογών. Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 11β**, η μέγιστη αγωγιμότητα σε θερμοκρασία 363 K επιτεύχθηκε για την αναλογία [Li]:[O] = 1:16. Η άμεση σύγκριση μεταξύ των δύο συστημάτων, για τις περιεκτικότητες άλατος που παρατηρήθηκε η μέγιστη αγωγιμότητα σε κάθε περίπτωση, PS-*b*-P(EO-*co*-GME) με $r=1:32$ και PS-*b*-PGME με $r=1:16$), αποκάλυψε τα σαφή πλεονεκτήματα του PGME. Πέραν ωστόσο της υψηλής ιοντικής αγωγιμότητας, βασική προϋπόθεση για τους ΣΠΗ είναι και το ανάλογα υψηλό μέτρο διάτμησης. Το συγκεκριμένο χαρακτηριστικό καταργεί την ανάγκη για διαχωριστικό μέσο μεταξύ των ηλεκτροδίων ενός στοιχείου, διασφαλίζοντας την ασφαλή λειτουργία της μπαταρίας. Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 12**, το συμπολυμερές PS-*b*-PGME παρουσίασε υψηλότερο μέτρο διάτμησης κοντά στη θερμοκρασία υάλου του PS, υποδεικνύοντας καλύτερη μηχανική σταθερότητα. Παράλληλα, η ιοντική του αγωγιμότητα παρουσίασε πιο απότομη εξάρτηση από τη θερμοκρασία, ξεπερνώντας την αγωγιμότητα του συμπολυμερούς PS-*b*-P(EO-*co*-GME) σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα, στους 400 K, η αγωγιμότητα του PS-*b*-PGME ήταν $6 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$, έναντι $2 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ για το PS-*b*-P(EO-*co*-GME).^[17]



Σχήμα 11. (a),(b) Η ιοντική αγωγιμότητα συναρτήσεως του αντιστρόφου της θερμοκρασίας για τα συμπολυμερή για διάφορες συγκεντρώσεις του άλατος λιθίου, r . (c),(d) Η ιοντική αγωγιμότητα συνεχούς, στη θερμοκρασία αναφοράς $T = 363 \text{ K}$, συναρτήσεως του r για τα συμπολυμερή PS-*b*-P(EO-co-GME) και PS-*b*-PGME αντίστοιχα.



Σχήμα 12. Σύγκριση της ιοντικής αγωγιμότητας (σ'_{dc} , κλειστά σύμβολα) και του μέτρου διάτμησης ($|G|$, ανοιχτά σύμβολα) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για το PS-*b*-P(EO-co-GME) (μπλε χρώμα, $r=1:32$) και το PS-*b*-PGME (κόκκινο χρώμα, $r=1:16$). Το συμπολυμερές PS-*b*-PGME συνδυάζει υψηλότερο μέτρο διάτμησης και αγωγιμότητα για $T > 330$ K.

Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα το PGME συνδυάζει με τον καλύτερο τρόπο τις ευνοϊκές ιδιότητες που απαιτούνται για τη μαλακή φάση στους στερεούς πολυμερικούς ηλεκτρολύτες. Πιο ειδικά, συγκριτικά με το PEO, το PGME έχει χαμηλότερη θερμοκρασία υάλου και σχεδόν ανεξάρτητη από τη μοριακή μάζα, μοριακή δομή που μπορεί να διαλύσει αποτελεσματικά άλατα αλκαλικών μετάλλων (2 οξυγόνα στο GME, 1 στο EO), υψηλή διηλεκτρική διαπερατότητα ($\epsilon' \sim 9$ στο PGME σε σύγκριση με 4.5 στο PEO σε θερμοκρασία περιβάλλοντος) και απουσία κρυστάλλωσης (σε όλες τις θερμοκρασίες)^[17]. Αυτά τα αποτελέσματα υποδηλώνουν ότι τα συμπολυμερή που περιέχουν PGME μπορούν να αντικαταστήσουν το PEO σε μελλοντικά ΣΠΗ.

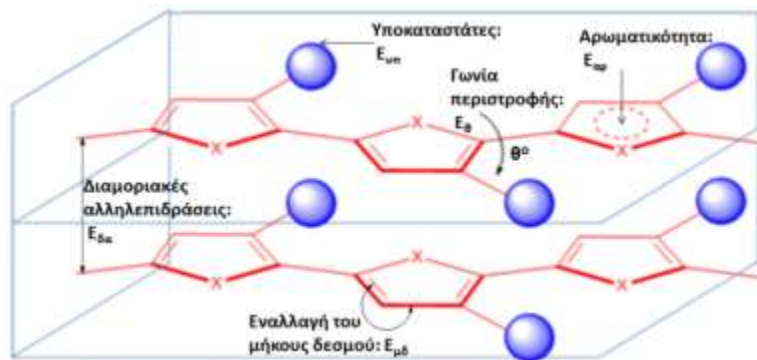
Γ. Σύνθεση συζυγιακών τυχαίων συμπολυμερών

Πραγματοποιήθηκε η σύνθεση συζυγιακών τυχαίων συμπολυμερών με βάση τη θειενοπυρρολοδιόνη και τη δικετοπυρρολοπυρρόλη, ακολουθώντας την προσέγγιση δέκτη-δότη (donor-acceptor, D-A), μέσω της αρωματικής σύζευξης Stille. Τα π-

μεγαλύτερος αριθμός π-ηλεκτρονίων συμμετέχει στο σύστημα, με αποτέλεσμα να απαιτείται χαμηλότερη ενέργεια για τη διέγερση ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Ο έλεγχος του μοριακού βάρους επιτυγχάνεται συνήθως μέσω της κατάλληλης ρύθμισης της στοιχειομετρικής αναλογίας των αρχικών αντιδραστηρίων, του χρόνου πολυμερισμού, καθώς και της κλασματοποίησης των πολυμερικών δειγμάτων με τη χρήση εκχύλισης Soxhlet ή προπαρασκευαστικής χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών (SEC).

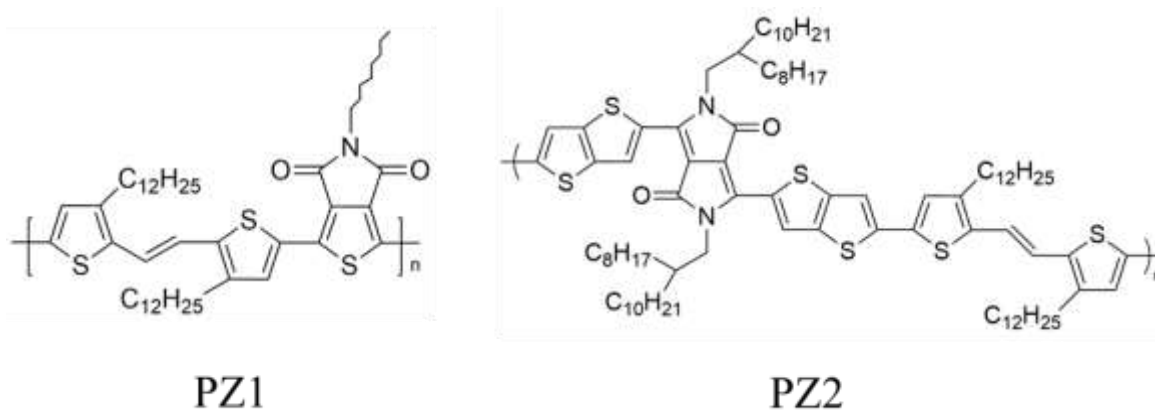
Μία ακόμη παράμετρος που επηρεάζει σημαντικά το ενεργειακό χάσμα είναι οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις. Σε αντίθεση με τα μικρά μόρια, τα οποία δύνανται να αυτο-οργανώνονται με υψηλό βαθμό τάξης, τα συζυγιακά πολυμερή υψηλού μοριακού βάρους τείνουν να εμφανίζουν στρεβλωμένες διαμορφώσεις σε διάλυμα, γεγονός που παρεμποδίζει την αποτελεσματική π-π επικάλυψη των αλυσίδων στη στερεά κατάσταση. Για την αντιμετώπιση του φαινομένου αυτού εφαρμόζεται η σύνθεση τυχαίων συμπολυμερών τύπου δότη-δέκτη. Τα συμπολυμερή αυτά αποτελούνται από εναλλασσόμενες δομικές μονάδες μονομερών με πλεόνασμα ηλεκτρονίων (δότης) και αντίστοιχα έλλειμμα ηλεκτρονίων (δέκτης). Η εναλλασσόμενη διάταξη D–A κατά μήκος της κύριας αλυσίδας περιορίζει τη δυνατότητα στρέψης μεταξύ των συζυγιακών τμημάτων, οδηγώντας σε πιο άκαμπτες πολυμερικές αλυσίδες και ευνοώντας τη βελτιωμένη ηλεκτρονική σύζευξη.

Η αρωματικότητα αποτελεί επίσης καθοριστικό παράγοντα στον σχεδιασμό π-συζυγιακών συστημάτων χαμηλού ενεργειακού χάσματος. Ο συνδυασμός υψηλής σταθερότητας και δομικής ευκαμψίας που χαρακτηρίζει τα πολυαρωματικά συστήματα προσδίδει τις κατάλληλες ιδιότητες για τέτοιες εφαρμογές. Επιπλέον, η γωνία περιστροφής της μακροαλυσίδας διαδραματίζει σημαντικό ρόλο. Έχει αποδειχθεί ότι τα συζυγιακά πολυμερή παρουσιάζουν κλίση των συζυγιακών επιπέδων γύρω από τον άξονα της κύριας αλυσίδας, με γωνία της τάξης των 25°, γεγονός που μειώνει το εύρος ζώνης στη διεύθυνση της π-π στοίβαξης κατά περίπου 25% και αυξάνει το ενεργειακό χάσμα κατά μερικές εκατοντάδες meV. Συνεπώς, η παρουσία αρωματικών δακτυλίων που εκτείνονται στο ίδιο επίπεδο αποτελεί βασικό δομικό χαρακτηριστικό για την επίτευξη χαμηλού ενεργειακού χάσματος, με χαρακτηριστικά παραδείγματα τους δακτυλίους του θειοφαινίου και του βενζολίου. Οι παράγοντες που επηρεάζουν το ενεργειακό χάσμα των πολυμερών φαίνονται στο Σχήμα 14.



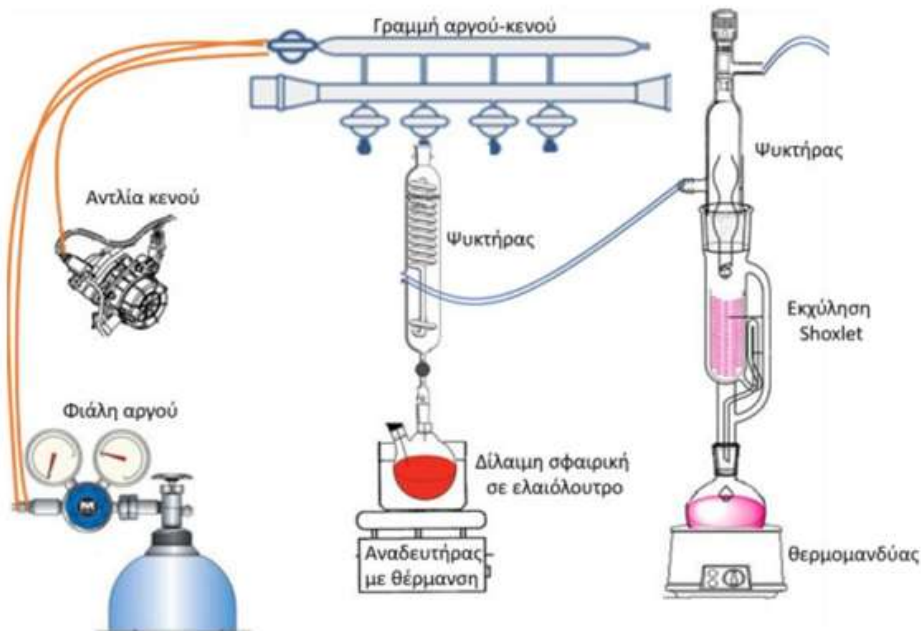
Σχήμα 14. Παράγοντες που επηρεάζουν το ενεργειακό χάσμα των συζυγιακών συμπολυμερών.

Στο πλαίσιο της παρούσας περιόδου αναφοράς, στο Εργαστήριο Επιστήμης και Τεχνολογίας Πολυμερών πραγματοποιήθηκε η σύνθεση των τυχαίων συμπολυμερών οκτυλο-θεινοπυρρολοδιόνης-co-(E)-1,2-δισ(3-δωδεκυλο-θειοφαίνιο)αιθενίου και διθεινοθειοφαινοδικετοπυρρολοπυρρόλης-co-(E)-1,2-δισ(3-δωδεκυλο-θειοφαίνιο)αιθενίου ο συντακτικός τύπος των οποίων φαίνεται στο Σχήμα 15.



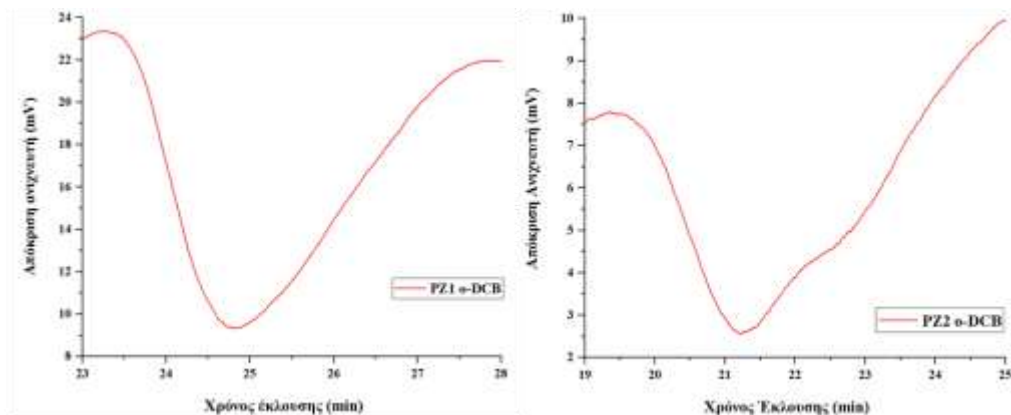
Σχήμα 15. Συντακτικός τύπος των τυχαίων συμπολυμερών που συντέθηκαν στα πλαίσια του συγκεκριμένου έργου. Για λόγους διευκόλυνσης αποκαλούνται με τις συντομογραφίες PZ1 και PZ2 αντιστοίχως.

Τα συμπολυμερή αυτά σχεδιάστηκαν και συντέθηκαν βάσει των προαναφερθέντων κριτηρίων. Η προσέγγιση δότη-δέκτη και η αρωματική σύζευξη Stille επιλέχθηκαν και



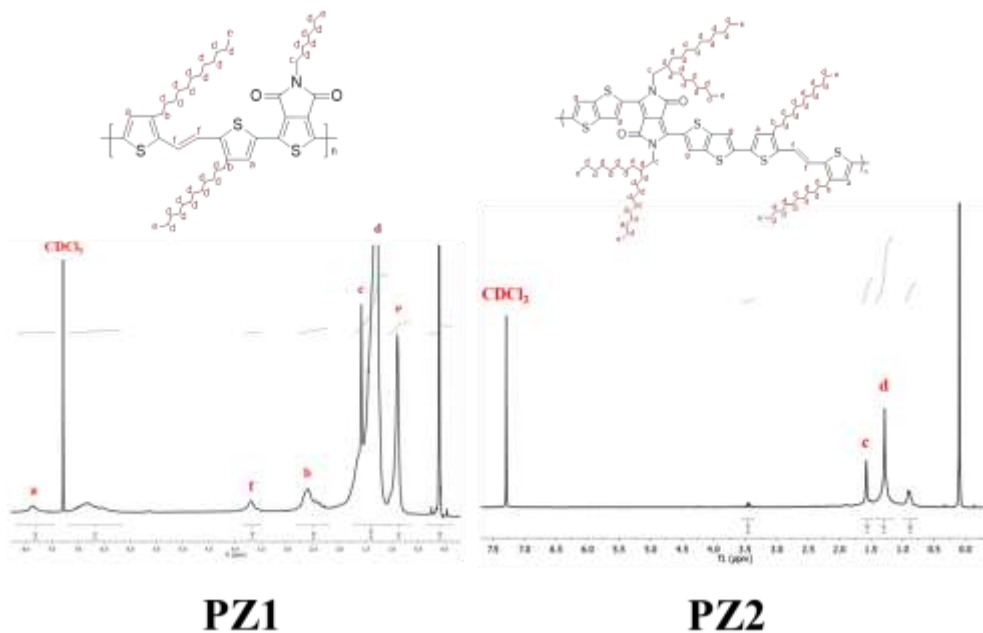
Σχήμα 17. Σχηματική αναπαράσταση της οργάνολογίας που χρησιμοποιείται για την προετοιμασία των τυχαίων συμπολυμερών.

Ο μοριακός χαρακτηρισμός των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC) και φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου ($^1\text{H-NMR}$). Για τη μέθοδο SEC χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης έκλυσης το 1,2-διχλωροβενζόλιο σε θερμοκρασία $150\text{ }^\circ\text{C}$ (Σχήμα 18), ενώ για τις μετρήσεις $^1\text{H-NMR}$ χρησιμοποιήθηκε χλωροφόρμιο.



Σχήμα 18. Χρωματογραφήματα των συζυγιακών τυχαίων συμπολυμερών συναρτήσει της απόκρισης του ανιχνευτή και του χρόνου έκλουσης.

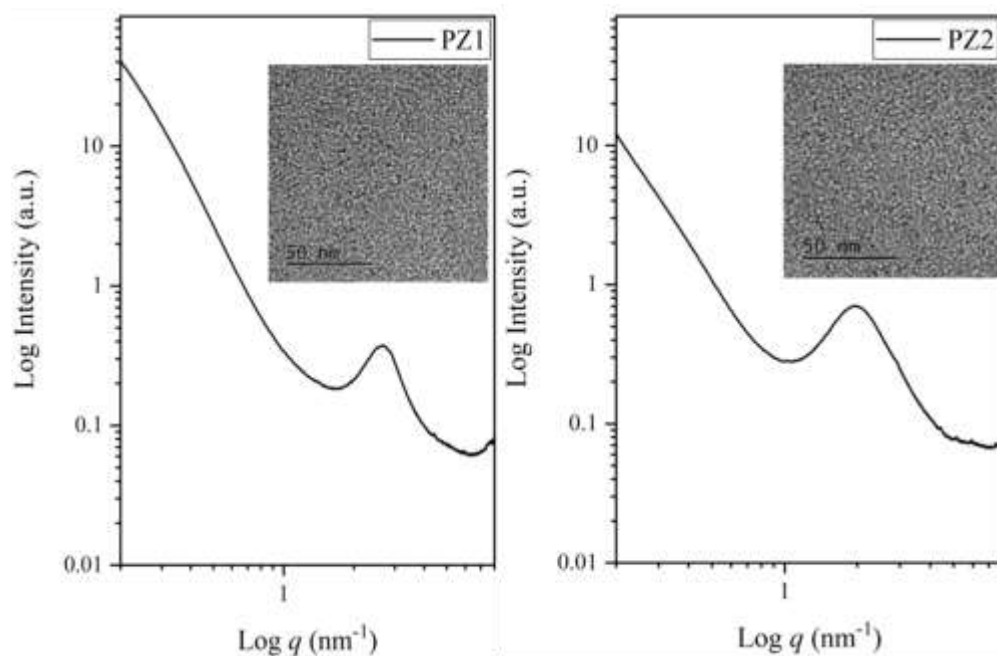
Για τη μέθοδο ¹H-NMR στο Σχήμα 19 φαίνονται τα χαρακτηριστικά πρωτόνια των πλευρικών αλκυλομάδων, των θειοφενίων και των αλκενίων των δομικών μονάδων, μέσω της ανάθεσης των οποίων έγινε η ταυτοποίηση της επιτυχούς σύνθεσης των συμπολυμερών.



Σχήμα 19. Φάσματα ¹H-NMR για τα συζυγιακά τυχαία συμπολυμερή με τα χαρακτηριστικά πρωτόνια των κεντρικών αλυσίδων και των πλευρικών αλκυλο-υποκαταστατών.

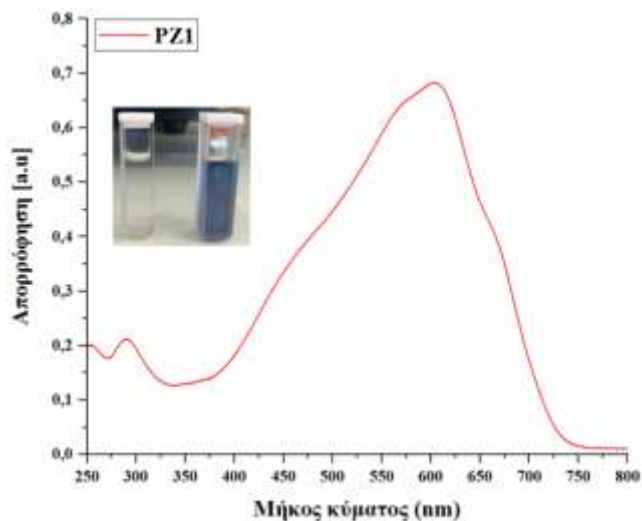
Με τις τεχνικές αυτές επιβεβαιώθηκαν η επιτυχής σύνθεση, το μοριακό βάρος και η κατανομή μοριακών βαρών των συμπολυμερών.

Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός έγινε με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) στη Μονάδα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης/Διέλευσης του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και σκέδαση ακτίνων-Χ σε χαμηλές και υψηλές γωνίες (SAXS–WAXS) στις εγκαταστάσεις του European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) στη Γκρενόμπλ της Γαλλίας. Τα υμένια προετοιμάστηκαν από διάλυμα με αργή εξάτμιση του διαλύτη, ενώ για τις μετρήσεις TEM λήφθηκαν τομές σε χαμηλές θερμοκρασίες. Για τις μετρήσεις SAXS–WAXS επιλέχθηκε μικρή απόσταση ανιχνευτή–πηγής (3 μέτρα), με στόχο τον εντοπισμό της χαρακτηριστικής απόστασης π-π αλληλοεπικάλυψης. Στο Σχήμα 20 φαίνονται οι εικόνες TEM για τα συμπολυμερή και τα διαγράμματα μίας διάστασης που προέκυψαν κατά τον χαρακτηρισμό των 2 υλικών με ακτίνες-Χ.

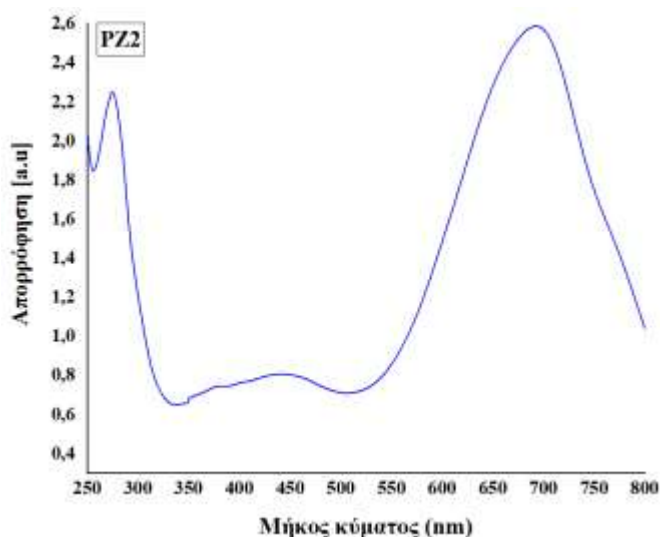


Σχήμα 20. Εικόνες TEM και τα διαγράμματα μίας διάστασης που προέκυψαν κατά τον χαρακτηρισμό των 2 υλικών με ακτίνες-Χ οι αποστάσεις της π-π* στοίβαξης των συμπολυμερών αντιστοιχούν σε 2.4 και 3.2 nm για τα υλικά PZ1 και PZ2 αντίστοιχα.

Η αγωγιμότητα των συμπολυμερών μελετήθηκε με τη μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας. Καταγράφηκαν τα δυναμικά οξειδωσης και αναγωγής σε θερμοκρασία δωματίου,



Σχήμα 23. Διάγραμμα μετρήσεων απορρόφησης για το κλάσμα χλωροφορμίου του υλικού PZ1.



Σχήμα 24. Διάγραμμα μετρήσεων απορρόφησης για το κλάσμα χλωροφορμίου του υλικού PZ2.

Όπως φαίνεται στα Σχήματα 23 και 24 και τα 2 συμπολυμερή απορροφούν στο ορατό μήκος κύματος γεγονός που τα καταδεικνύει ως απολύτως κατάλληλα για τις συγκεκριμένες εφαρμογές.

2.6 Αναφορές

- [1] Linder, B. "Continuum-Model Treatment of Long-Range Intermolecular Forces. I. Pure Substances." *The Journal of Chemical Physics*, **1960**, 33(3), 668–675
- [2] Ranbir Singh, Ravichandran Shivanna, Agathaggelos Iosifidis, Hans-Jürgen Butt, George Floudas, K. S. Narayan, and Panagiotis E. Keivanidis ACS Applied Materials & Interfaces 2015 7 (44), 24876-24886 DOI: 10.1021/acsami.5b08224
- [3] Aluicio-Sarduy, E.; Singh, R.; Kan, Z.; Ye, T.; Baidak, A.; Calloni, A.; Berti, G.; Duò, L.; Iosifidis, A.; Beaupré, S.; Leclerc, M.; Butt, H.-J.; Floudas, G.; Keivanidis, P. E. Elucidating the impact of molecular packing and device architecture on the performance of nanostructured perylene diimide solar cells. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2015, 7 (16), 8687–8698.
- [4] Kremer, F.; Schönhals, A. "Broadband Dielectric Spectroscopy", Springer, Berlin, **2002**.
- [5] Floudas, G.; Paluch, M.; Grzybowski, A.; Ngai, K. L. "Molecular Dynamics of Glassforming systems: Effects of Pressure", Springer-Verlag, Berlin, **2011**.
- [6] Mihai Asandulesa; Sergei Kostromin; Aleksandr Podshivalov; Alexey Tameev; Sergei Bronnikov. "Relaxation Processes in a Polymer Composite for Bulk Heterojunction: A Dielectric Spectroscopy Study". *Polymer* **2020**, 203, 122785–122785
- [7] Goodenough, J. B.; Park, K-S. J. Li-Ion Battery: A Perspective. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135 (4), 1167–1176.
- [8] Tarascon, J. M.; Armand, M. Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries. *Nature* **2001**, 414, 359–367.
- [9] Zhou, D.; Shanmukaraj, D.; Tkacheva, A.; Armand, M.; Wang, G. Polymer Electrolytes for Lithium-Based Batteries: Advances and Prospects. *Chem* **2019**, 5, 2326–2352.
- [10] Panday, A.; Mullin, S.; Gomez, E. D.; Wanakule, N.; Chen, V. L.; Hexemer, A.; Pople, J.; Balsara, N. P. Effect of Molecular Weight and Salt Concentration on Conductivity of Block Copolymer Electrolytes. *Macromolecules* **2009**, 42, 4632–4637.
- [11] Wanakule, N. S.; Virgili, J. M.; Teran, A. A.; Wang, Z-G.; Balsara, N. P. Thermodynamic Properties of Block Copolymer Electrolytes Containing Imidazolium and Lithium Salts. *Macromolecules* **2010**, 43, 8282–8289.

- [12] Yuan, R.; Teran, A. A.; Gurevitch, I.; Mullin, S. A.; Wanakule, N. S.; Balsara, N. P. Ionic Conductivity of Low Molecular Weight Block Copolymer Electrolytes. *Macromolecules* **2013**, 46, 914–921.
- [13] Young, W.-S.; Kuan, W.-F.; Epps, T. H., III Block Copolymer Electrolytes for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2014**, 52, 1–16.
- [14] Teran, A. A.; Balsara, N. P. Thermodynamics of Block Copolymers with and without Salt *J. Phys. Chem. B* **2014**, 118, 4–17.
- [15] Zardalidis, G.; Gatsouli, K.; Pispas, S.; Mezger, M.; Floudas, G. Ionic Conductivity, Self-Assembly, and Viscoelasticity in Poly(styrene-*b*-ethylene oxide) Electrolytes Doped with LiTf. *Macromolecules* **2015**, 48, 7164–7171.
- [16] Loo, W. S.; Galluzzo, M. D.; Li, X.; Maslyn, J. A.; Oh, H. J.; Mongcopa, K. I.; Zhu, C.; Wang, A. A.; Wang, X.; Garetz, B. A.; Balsara, N. P. Phase Behavior of Mixtures of Block Copolymers and a Lithium Salt. *J. Phys. Chem. B* **2018**, 122, 33, 8065–8074.
- [17] Tzourtzouklis, I.; Spyridakou, M.; Gäb, T.; Frey, H.; Floudas, G. On Replacing Poly(ethylene oxide) in Solid Block Copolymer Electrolytes by Poly(glycidyl methyl ether): Self-assembly and Ionic Conductivity. *Macromolecules* (**submitted**)